

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR
Gilles GROSS
Ingénieur INSA

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS LA CRYOLITHE FONDUE PAR LA MÉTHODE DU CALORIMÈTRE A CHUTE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 novembre 1965, devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE, président

C. EYRAUD	}	examineurs
M. ROLIN		

AUDIN & C^{ie}

3, rue Marius-Audin, Lyon

1965

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR
LE DIPLOME DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR
Gilles GROSS
Ingénieur INSA

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS LA CRYOLITHE FONDUE PAR LA MÉTHODE DU CALORIMÈTRE A CHUTE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 novembre 1965, devant la Commission d'examen

MM. M. PRETTRE, président
C. EYRAUD }
M. ROLIN } examinateurs

AUDIN & C^{ie}
3, rue Marius-Audin, Lyon

1965



UNIVERSITE DE LYON - FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD, BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PRETTRE	Chimie industrielle	PERES	Physiologie
COURTY	Chimie-Physique	MESNARD	Electronique
KUHNER	Botanique	GRANDMONTAGNE	Physique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	BOUTILLIER	Minéralogie
PARIS	Chimie minérale	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
AUMERAS	Chimie générale II	DREUX	Chimie organique
COLONGE	Chimie organique	TEICHNER	Chimie industrielle
JANIN	Physique générale	PAVANS de	
FLANDRIN	Géologie appliquée	CECCATTY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Jean	Astronomie	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	PHILBERT	Physique nucléaire
GAUTHIER Henri	Géologie générale	COHEN-ADAD	Chimie
WAUTIER	Zoologie	DAVID Louis	Géologie générale
CHOPIN	Chimie biologique	CHANEL	Psychophysiologie
CUEILLERON	Chimie	MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	DEPRAZ	Physique nucléaire
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée	GAUTHIER Jean	Chimie
SARAZIN	Physique nucléaire	GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. FERON	Mathématiques	MM. GEVIN	Géologie générale
LAFORGUE	Physique	PONASSE	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale	d'INCAN	Physique
	S.P.C.N.	LEFEBVRE	Mathématiques
UZAN	Physique S.P.C.N.	PERNET	Mathématiques
CHENEVOY	Géologie appliquée	CHERY	Physique
GINET	Zoologie	BERGEON	Physique C.S.U.
ASCH	Physique	Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MICHEL Pierre	Minéralogie	DESCOTES	Chimie organique
DUCET	Biologie végétale	ERBEIA	Physique
Mle MAITROT	Physique	Mme ERICSON	Physique générale
		LEMOIGNE	Botanique

Maîtres de Conférences

MM. MARTEL	Mécanique	MM. ROT	Mathématiques
MATHIEU	Mécanique des fluides	BETHOUX	Mathématiques T.M.P
PICARD Philippe	Mathématiques	Mle CALAIS	Mathématiques C.S.U.
DEMARCO	Géologie générale	GUSAKOW	Physique
MICHEL Georges	Biochimie	Mle THOMAS	Chimie Minérale
LEBRETON	Biologie végétale	COLOBERT	Physiologie
DAVID Jean	Biologie animale	AUBIN	Analyse numérique
TOUSSET	Chimie propédeutique	BUCHWALTER	Mathématiques
FEUVRAIS	Physique Electricité	BOUZON	Mathématiques C.S.U.
PICARD Claude	Mathématiques	COSNIER	Psychophysiologie
SCHMITT	Physique M.P.C.		
LAURENT	Chimie organique		

Maître de conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A mes parents.

A ma femme.

A Monsieur le Professeur M. ROLIN

Hommage respectueux .



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553409_0046

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Thermodynamique Chimique et d'Electrochimie de l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur M.ROLIN notre profonde gratitude pour nous avoir constamment aidé par ses critiques et suggestions.

Que Monsieur le Professeur M.PRETTRE, Membre correspondant de l'Institut, Directeur du Département de Chimie de l'I.N.S.A., veuille bien agréer l'expression de notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de présider notre jury.

Que Monsieur le Professeur C.EYRAUD, Directeur du Département de Mécanique de l'I.N.S.A. accepte notre vive gratitude pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Que Monsieur le Professeur L.EYRAUD et ses collaborateurs, MM. M.RICHARD et Y.FETIVEAU veuillent bien trouver ici nos remerciements pour l'accueil qu'ils nous ont réservé dans leur laboratoire, et pour l'aide matérielle qu'ils nous ont apportée.

Nous remercions enfin nos camarades du laboratoire pour l'ambiance si sympathique qu'ils ont créée, et dont le concours nous a été très précieux.

INTRODUCTION

Ce n'est que récemment que le diagramme de fusion du système cryolithe - alumine, d'importance fondamentale pour l'électrometallurgie de l'aluminium, a pu être déterminé d'une manière définitive et au degré près. La récapitulation des travaux concernant ce diagramme a été faite par exemple par N.W.F. PHILLIPS, R.H. SINGLETON et E.A. HOLLINGSHEAD (1), et il apparaît que le premier liquidus exact a été obtenu par M.ROLIN (2). Ce liquidus est en accord avec celui que déterminèrent par la suite les mêmes auteurs, qui précisèrent les coordonnées du point eutectique, au voisinage de 10 % en poids d'alumine, et à 962 °C. Ces dernières données ont été d'ailleurs confirmées par la suite par M.ROLIN (3), qui obtenait 11 % et 960 °C, et qui traçait de plus le diagramme de longueurs des paliers eutectiques pour toute la portion du diagramme de fusion correspondant à la cristallisation primaire de la cryolithe, montrant ainsi que la solubilité à l'état solide de l'alumine dans la cryolithe est très faible, sinon nulle, et, en tout cas, inférieure à 1 % en poids à la température de cristallisation eutectique. Quant au point de fusion de la cryolithe pure, il est aussi définitivement déterminé. Il est de 1009 °C, soit une température sensiblement plus élevée que celles proposées jusqu'alors (1).

Le diagramme cryolithe - alumine déterminé par M. ROLIN (3) est rappelé par la figure 1. Il a été utilisé par M.ROLIN et M.BERNARD (4) pour une étude cryométrique basée sur l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR et la théorie de TEMKIN (parue en 1945) (5), qui se révèle être satisfaisante pour l'étude thermodynamique des mélanges de sels fondus. L'étude cryométrique de M. ROLIN et M. BERNARD avait pour but d'établir le schéma d'ionisation des oxydes solubles dans la cryolithe fondue et, à cette occasion, les diagrammes de fusion des mélanges de cryolithe et de ces oxydes solubles ont été eux aussi déterminés. La constante de dis-

sociation des ions AlF_6^{3-} de la cryolithe pure, selon le schéma

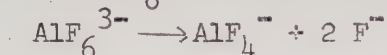
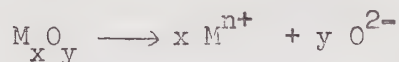
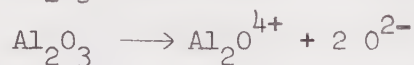


schéma qui est lui-aussi à l'heure actuelle considéré comme définitif, avait été d'abord calculée à partir du diagramme binaire AlF_3 -NaF (6), en développant pour cela la méthode préconisée par K. GRJOTHEIM (7). En même temps, une valeur précise de l'enthalpie de fusion de la cryolithe, soit 27,7 kcal/mole, a été obtenue, en accord avec celle d'O'BRIEN et K.K. KELLEY (8), déterminée calorimétriquement.

Les oxydes solubles autres que l'alumine (oxydes de magnésium, de calcium, de baryum, de thorium, de lanthane) se dissocient selon un schéma simple



et les solutions restent pratiquement idéales sur toute l'échelle des concentrations, limitée à la saturation de la cryolithe en oxyde. Mais l'alumine se comporte différemment. Il est définitivement établi que trois ions seulement résultent de sa dissociation en solution diluée, et les seules hypothèses qu'il soit possible de retenir, en ce qui concerne le schéma de dissociation, sont les suivantes :



En particulier, les schémas de formation d'ions complexes oxyfluorés, suggérés par W.D. TREADWELL (9), J.E. BONER (10), E. GRUNERT (11), J. BRYNESTADT, K. GRJOTHEIM et S. URNES (12), ne peuvent plus être retenus. Par contre, la formation d'ions AlO_2^- , suggérée par P.A. FOSTER et W.B. FRANK (13), qui n'est pas compatible avec la courbe cryométrique aux faibles concentrations d'alumine, peut l'être à concentration plus élevée. En effet, une autre différence fondamentale avec les autres oxydes est que la courbe cryométrique relative à l'alumine s'écarte très rapidement de la courbe idéale dès que la concentration augmente.

Le comportement de l'alumine en solution dans la cryolithe fondue est donc différent de celui des autres oxydes, et l'allure de la courbe



Figure 1. — Le diagramme binaire cryolithe-alumine (M. ROLIN)

cryométrique suggère, comme première hypothèse, que le degré de dissociation de l'alumine, au contraire des autres oxydes, peut dépendre de sa concentration. L'étude de la dissociation de l'alumine nécessite donc maintenant l'application d'autres méthodes, en complément de la cryométrie. Néanmoins, la courbe cryométrique, établie par M. ROLIN et M. BERNARD (4) à partir du diagramme de fusion, est définitive, et elle constituera de toute façon la base de la discussion des résultats futurs.

Une fois connu le diagramme de fusion du système cryolithe - alumine, il semble que ce soit l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue qui constitue la première donnée fondamentale à acquérir. Cette enthalpie de dissolution est positive (la dissolution est endothermique), et elle est très grande, si l'on se réfère aux mesures préliminaires dues à C. NICOLLIN, J. LENOIR, L. SICARD et C. EYRAUD (14), d'une part de M. REY et G. SARAZIN d'autre part (15), qui seront analysées plus loin, et qui donnent comme ordre de grandeur 100 kcal/mole d'alumine dissoute, soit un ordre de grandeur comparable à celui de l'enthalpie de formation de la molécule d'alumine, voisine de 400 kcal/mole. Il est certain que l'enthalpie de dissolution de l'alumine doit constituer une donnée essentielle pour la détermination des propriétés thermodynamiques du système, mais aussi pour l'établissement du bilan thermique des cuves d'électrolyse.

C'est cette détermination de l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue, en fonction de la concentration d'alumine, et par la méthode du calorimètre à chute, qui fait l'objet du présent travail.

Les raisons qui nous ont conduits à choisir la calorimétrie à chute seront exposées dans le premier chapitre de la première partie, consacrée à la méthode expérimentale. Les résultats obtenus seront récapitulés et analysés dans la deuxième partie, et leur interprétation fera l'objet de la troisième.

PREMIERE PARTIE

=====

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

CHOIX DE LA METHODE

Lorsqu'on peut disposer d'un récipient suffisamment adiabatique, la mesure d'une chaleur endothermique de dissolution (c'est le cas de la dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue) se fait classiquement en versant la quantité choisie de sel dans la quantité voulue de solvant, et en évitant l'abaissement de température de la solution en cours de formation par un apport d'énergie électrique rigoureusement contrôlé, à l'aide d'une résistance immergée dans la solution. La quantité d'énergie ainsi dépensée donne directement l'enthalpie de dissolution cherchée. Cette méthode peut être très précise si la température est voisine de l'ambiante en utilisant un vase de Dewar convenablement fermé à l'aide d'un bouchon de liège. A température plus élevée, la même méthode est en principe applicable, mais la difficulté est de réaliser un récipient suffisamment adiabatique. TEH HU, HON CHUNG KO et HEPLER (16) parviennent à utiliser le vase de Dewar jusqu'à 400 °C, en le plaçant dans un bloc d'aluminium massif chauffé électriquement. Ils mesurent ainsi, et par exemple, la chaleur de dissolution de NaCl dans NaNO_3 fondu.

La méthode de C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD (14) pour l'étude de l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue à 1040 °C, était basée sur ce principe. L'absorption de chaleur résultant de la dissolution de l'alumine était compensée d'une manière continue par apport d'énergie électrique au moyen d'une électrode plongeant dans le bain et dont la résistance était connue. Cette électrode était constituée d'un creuset de graphite empli aux deux tiers d'un mélange pulvérulent de corindon et de carbone, dans lequel plongeait une baguette de graphite. Un wattmètre intégrait la quantité d'énergie électrique utilisée pour le maintien du bain à 1040 °C.

La difficulté est cependant qu'aux environs de 1000 °C on ne dispose pas d'un récipient aussi adiabatique que le vase de Dewar. Dans le cas de C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD, le creuset et les accessoires étaient seulement noyés dans de la magnésie calcinée.

M.REY et G.SARAZIN (15) ont obtenu une enthalpie du même ordre de grandeur que C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD pour la dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue. Ils ne compensaient pas l'abaissement de température du bain, se contentaient de la mesurer, et procédaient par étalonnage. A cet effet, un échantillon métallique de cuivre ou de nickel froid, dont les variations d'enthalpie en fonction de la température sont parfaitement connues, était introduit au lieu d'alumine préchauffée. Ces auteurs utilisaient un creuset de graphite noyé dans de la chamotte, mais la surface du bain n'était pas isolée.

Les appareillages de C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD (14) d'une part, de M.REY et G.SARAZIN (15) d'autre part, ne sont manifestement pas suffisamment adiabatiques pour des mesures précises. C'est ainsi que C.NICOLLIN estime que sa précision n'est que de 20 %.

Il nous a donc semblé indispensable, pour des mesures précises, de renoncer à la méthode de compensation électrique au voisinage de 1000 °C. On pourrait songer, comme M.REY et G.SARAZIN (15), à utiliser l'analyse thermique différentielle, mais aucune conclusion définitive n'a encore été établie en ce qui concerne les possibilités de son application dans de bonnes conditions.

Connaissant, grâce aux travaux de C.NICOLLIN et de G.SARAZIN, l'ordre de grandeur de la quantité que nous voulons mesurer, nous avons pu conclure que la méthode du calorimètre à chute, beaucoup plus facile à mettre en oeuvre, et particulièrement précise, pouvait être suffisamment sensible, et c'est elle que nous avons adoptée. La précision est couramment de 1 %, et elle peut même atteindre 0,1 %. TEH HU, HONG CHUNG KO et HEPLER (16) rappellent d'ailleurs que la plupart des mesures d'enthalpie de dissolution dans les sels fondus, (en notant toutefois qu'elles sont relativement peu nombreuses), ont été faites par calorimétrie à chute. Les valeurs obtenues sont sus-

ceptibles d'atteindre un degré de précision élevé. La condition est cependant que la nature du mélange fondu tombant dans le calorimètre soit telle qu'il atteigne facilement et rapidement l'état thermodynamique stable à la température ambiante. Comme le problème se pose dans le cas des mélanges cryolithe - alumine, il importe d'en récapituler dès maintenant les données.

L'indice 1 étant réservé au solvant (ici la cryolithe pure fondue), et l'indice 2 au corps à dissoudre (ici l'alumine solide, mais supposée préchauffée à la température de la cryolithe fondue), si n_1 représente pour chaque constituant le nombre de moles mis en jeu, en désignant par le symbole $\bar{H}_{(T)}$ une enthalpie molaire à la température T, et par le symbole $H_{(T)}$ l'enthalpie de la solution une fois formée, la variation d'enthalpie $\Delta H_{(T)}$ mesurée à l'aide du récipient adiabatique (principe de la méthode de C.NICOLLIN par exemple), représente une chaleur intégrale de dissolution qui a pour expression :

$$\Delta H_{(T)} = H_{(T)} - (n_1 \bar{H}_{1(T)} + n_2 \bar{H}_{2(T)})$$

Par conséquent, si $\bar{H}_{1(T)}$ et $\bar{H}_{2(T)}$ sont connus, la mesure de $H_{(T)}$ à la température T choisie permet la détermination de $\Delta H_{(T)}$. La calorimétrie à chute est donc en principe applicable. Il convient cependant de remarquer que ce n'est pas $H_{(T)}$ que l'on obtient en réalité, mais la différence $H_{(T)} - H_{(298)}$, en confondant la température ambiante avec 298 °K, ce qui, en pratique, n'introduit d'ailleurs qu'une erreur négligeable. De même, les valeurs $\bar{H}_{1(T)}$ et $\bar{H}_{2(T)}$ ne sont pas disponibles. On ne connaît que les différences :

$$\bar{H}_{1(T)} - \bar{H}_{1(298)}$$

et

$$\bar{H}_{2(T)} - \bar{H}_{2(298)}$$

elles-mêmes déterminées par la calorimétrie à chute (8, 17, 18, 19), et cette méthode ne peut donner en réalité que la différence :

$$\Delta H_{(T)} = (H_{(T)} - H_{(298)}) - \left[n_1 (\bar{H}_{1(T)} - \bar{H}_{1(298)}) + n_2 (\bar{H}_{2(T)} - \bar{H}_{2(298)}) \right]$$

Il en résulte que la valeur obtenue ne pourra être considérée comme satisfaisante, c'est à dire représentant la véritable enthalpie de dissolution cherchée, que dans la mesure où la différence :

$$H_{(298)} - (n_1 \bar{H}_{1(298)} + n_2 \bar{H}_{2(298)})$$

est suffisamment faible pour n'introduire qu'une erreur négligeable. Cela implique qu'il faudra s'assurer que la trempe que subit obligatoirement le mélange, par sa chute dans le calorimètre à température ambiante, n'empêche pas les deux phases cryolithe et alumine de se séparer suffisamment, ou, tout au moins, s'il a subsisté une solubilité à l'état solide, que l'enthalpie de cette dissolution à l'état solide est négligeable.

Comme l'a observé M.ROLIN (3), la cristallisation eutectique est visible jusqu'aux très faibles teneurs en alumine, lorsque le diagramme solide - liquide du système cryolithe - alumine est déterminé dans des conditions proches des conditions d'équilibre, c'est à dire en ne refroidissant que très lentement les mélanges. Si pour des teneurs en alumine inférieures à 3 % en poids, la cristallisation eutectique n'apparaît qu'à une température sensiblement plus basse que la température normale de 960 °C (fig. 1), cela s'explique par le fait que la quantité de cryolithe déjà déposée par cristallisation primaire est importante, et elle empêche la cristallisation eutectique de s'effectuer dans des conditions satisfaisantes d'équilibre thermique. Et, finalement, l'absence de solubilité à l'état solide, dans ces conditions de refroidissement lent, est certaine, et elle n'excède pas, en tout cas, 1 % en poids d'alumine.

C'est ce que confirment les études de diffraction aux rayons X de P.A.FOSTER (20), qui vérifie que c'est la cryolithe pure et l'alumine pure qui cristallisent en phases primaires de part et d'autre du point eutectique, si les mélanges sont refroidis lentement.

Mais les examens aux rayons X des échantillons trempés à partir de l'état liquide donnent des résultats très différents. Ils révèlent, d'après P.A.FOSTER (20), une nouvelle phase à base d'alumine, analogue au silicate d'aluminium connu sous le nom de mullite. Cette phase est

métastable et elle se décompose au réchauffage en donnant du corindon.

Cet auteur rappelle à ce sujet les résultats antérieurs de E.ZINTL et W.MORAWIETZ (21), comparables aux siens. Dans les mélanges comportant 5 à 10 % d'alumine (compositions par conséquent plus riches en cryolithe que la composition eutectique), et trempés à partir de l'état liquide, la diffraction X ne permet d'observer que les raies de la cryolithe. Les expériences de ZINTL et MORAWIETZ furent d'ailleurs répétées par H.GINGSBERG et A.BOHM (22), dont la conclusion fut que, dans les échantillons trempés, l'alumine se trouve en solution solide à une concentration de 7 à 8 % en poids.

L'explication du phénomène est assez difficile. P.A.FOSTER (20) suppose que l'alumine, en solution cryolithique fondue, se trouve combinée dans un complexe oxyfluoré, ce qui l'empêcherait de recristalliser sous forme de corindon lors d'un refroidissement très rapide.

H.GINGSBERG et K.RESCH (23), enfin, ont comparé les diagrammes de diffraction X de mélanges de cryolithe et d'alumine trempés et non trempés, contenant ou non un excès de fluorure de sodium, substance qu'ils considèrent comme jouant un rôle dans le mécanisme d'ionisation de l'alumine dissoute. Ils observent les raies de l'aluminate de sodium dans le cas des échantillons refroidis lentement, et contenant un excès de fluorure de sodium, mais non dans le cas des échantillons trempés. Ce qui fait supposer que, dans ces échantillons trempés, l'aluminate est très finement réparti, au point de le faire paraître amorphe. Mais il est aussi possible que l'aluminate n'existe plus dans le mélange fondu, et qu'il n'ait pas le temps de se former à nouveau au cours de la trempe.

En trempant les mélanges à partir de l'état liquide, les auteurs tentaient de "piéger" les structures de cet état liquide, afin d'en déterminer les caractéristiques. Ces expériences sont donc susceptibles de compléter utilement les mesures physico-chimiques telles que la cryométrie (4). Mais en ce qui concerne le présent travail, la conclusion est qu'il est nécessaire d'effectuer une série de mesures qui permette de s'affranchir de l'incertitude concernant l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe solide (chapitre X).

CHAPITRE II

DONNEES DE BASE

La discussion précédente fait apparaître la nécessité de connaître tout d'abord les différences d'enthalpies molaires $\bar{H}_1(T) - \bar{H}_1(298)$ et $\bar{H}_2(T) - \bar{H}_2(298)$ de la cryolithe et de l'alumine en fonction de la température. D'autre part, le chauffage préalable des mélanges à la température voulue ne peut se faire que dans des capsules scellées, à cause de la volatilité non négligeable de la cryolithe (24), et les seuls matériaux utilisables ici, car ils doivent être inoxydables, inattaqués par le bain, suffisamment réfractaires, et d'une capacité calorifique suffisamment faible, sont le platine et le palladium. Il faut donc aussi connaître les enthalpies de ces deux éléments en fonction de la température.

Les données de la littérature étant à l'heure actuelle très précises, aussi bien pour la cryolithe que pour l'alumine, le platine et le palladium, le premier objet de ce chapitre sera de les rassembler et de les discuter.

Le second objectif sera de reconnaître, en admettant l'ordre de grandeur déterminé par C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD (14) ou M.REY et G.SARAZIN (15), la sensibilité et la précision que nous pouvons attendre de la calorimétrie à chute pour la détermination de l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue, en admettant, pour l'instant, que l'enthalpie de dissolution à l'état solide est bien nulle.

En calorimétrie à chute, les masses de substance sur lesquelles portent les mesures sont de l'ordre du gramme. La masse de mélange, ainsi que la teneur pondérale désirée d'alumine, seront donc com-

modément réalisées par pesée, et il ne s'introduira pas de facteur d'erreur supplémentaire lorsque les résultats seront ramenés à la même masse d'un des composants, soit à une mole de cryolithe (division du résultat par n_1), soit à une mole d'alumine (division du résultat par n_2), en vue de leur interprétation, selon la théorie thermochimique classique. Mais nous remarquons aussi que la calorimétrie à chute donnera plus directement la quantité $H(T) - H(298)$ du mélange, et il est également intéressant, en particulier lorsqu'il s'agit d'étudier comme ici la sensibilité et la précision de la méthode, de ramener les résultats à une même masse de mélange. Comme le montre le tableau I, il se trouve que, dans le cas des mélanges cryolithe - alumine, la masse molaire moyenne du mélange ne varie qu'assez peu avec la concentration d'alumine jusqu'à la composition eutectique. C'est finalement en ramenant aussi les résultats à la mole de mélange qu'ils seront le plus avantageusement exploités.

TABLEAU I

% poids Al_2O_3	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x_1	1	0,980	0,960	0,940	0,921	0,902	0,884	0,866	0,848	0,831	0,814	0,796
x_2	0	0,0202	0,0403	0,0599	0,0789	0,0977	0,116	0,134	0,152	0,169	0,186	0,204
M_m	210	208	206	203	201	199	198	196	193	191	190	188

Dans une première étape, nous utiliserons les données de la littérature relatives à la cryolithe pure et à l'alumine pure pour calculer la courbe d'enthalpie d'une mole de mélange répondant à la relation d'additivité :

$$H(T) - H(298) = x_1 (\bar{H}_1(T) - \bar{H}_1(298)) + x_2 (\bar{H}_2(T) - \bar{H}_2(298))$$

x_1 et x_2 représentant les fractions molaires des deux composants. Ce calcul n'est autre que celui des courbes que l'on obtiendrait si l'enthalpie de dissolution de l'alumine était nulle.

Dans une seconde étape, nous évaluerons, à partir des résultats de C.NICOLLIN (14) et de G.SARAZIN (15), l'ordre de grandeur des écarts possibles entre les courbes ainsi calculées et les courbes expérimentales. C'est l'importance de ces écarts qui nous indiquera la sensibilité et la précision que nous pourrons attendre de la calorimétrie à chute.

I - L'ENTHALPIE MOLAIRE DE LA CRYOLITHE

Les données précises d'enthalpie molaire de la cryolithe en fonction de la température ont été déterminées par calorimétrie à chute par O'BRIEN et K.K.KELLEY (8). Les mélanges étaient contenus dans des capsules en alliage d'or et de palladium, scellées sous vide, et elles-mêmes disposées dans une capsule de platine.

L'enthalpie molaire de fusion obtenue par ces auteurs est 27,7 kcal/mole, et elle est en très bon accord avec la valeur calculée par M.ROLIN et M.BERNARD (6) à partir des courbes cryométriques.

On note cependant que le point de fusion indiqué par O'BRIEN et K.K.KELLEY, soit 1027 °C, est sensiblement éloigné de la valeur définitive établie par N.W.F.PHILLIPS, R.H.SINGLETON et E.A.HOLLINGSHEAD (1), puis par M.ROLIN (3), soit 1009 °C. Mais on verra plus loin que ce fait est finalement sans importance, car la courbe d'enthalpie que nous obtiendrons sera en très bon accord avec celle d'O'BRIEN et K.K.KELLEY. En conséquence, nous corrigerons la courbe de ces auteurs en ce qui concerne la position du point de fusion.

Les équations sont les suivantes :

1) pour la cryolithe α , depuis la température ambiante jusqu'à 572 °C, point de transformation de la cryolithe α en cryolithe β :

$$\bar{H}_{1(T)} - \bar{H}_{1(298)} = 45,95 T + 14,73 \cdot 10^{-3} T^2 + 2,78 \cdot 10^5 T^{-1} - 15\,942 \text{ cal/mole}$$

2) pour la cryolithe s, de 572 °C au point de fusion (1009 °C) :

$$\bar{H}_1(T) - \bar{H}_1(298) = 52,15 T + 7,93 \cdot 10^{-3} T^2 - 13\,840 \text{ cal/mole}$$

3) pour la cryolithe liquide, jusqu'à 1100 °C :

$$\bar{H}_1(T) - \bar{H}_1(298) = 93,40 T - 26\,420 \text{ cal/mole}$$

La précision indiquée par les auteurs est 0,2 %.

II - L'ENTHALPIE MOLAIRE DE L'ALUMINE

Pour l'alumine α , nous adoptons les données de K.K.KELLEY (17), en accord d'ailleurs avec celles de R.DAWSON, E.B.BRACKETT et T.E.BRACKETT (18). L'équation est :

$$\bar{H}_2(T) - \bar{H}_2(298) = 27,38 (T-298) + 1,54 (T^2-298^2)10^{-3} - 8,20 \cdot 10^5 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \text{ cal/mole}$$

Elle est valable dans tout le domaine de température sur lequel porteront nos mesures.

III - L'ENTHALPIE DU PLATINE ET DU PALLADIUM EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Au contraire des précédentes, ces deux enthalpies sont exprimées en calories par gramme. Les deux équations retenues sont :

1) pour le platine, celle de K.K.KELLEY (17), soit :

$$H(T) - H(298) = 0,02942 (T-298) + 0,00343 (T^2-298^2)10^{-3} + 0,005 \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) 10^4 \text{ cal/g}$$

en accord avec celle de F.M.JAEGER et E.ROSENBOHM (25) :

2) pour le palladium, celle de H.MCSER (26) :

$$H(T) - H(298) = 5,4358 \cdot 10^{-2} (T-298) + 6,4667 \cdot 10^{-6} (T^2-298^2) \text{ cal/g}$$

IV - COURBES D'ENTHALPIE DES MELANGES CRYOLITHE-ALUMINE CALCULEES PAR LA RELATION D'ADDITIVITE

En dessous du point de fusion, les enthalpies sont calculées de 50 en 50 degrés, depuis 700 jusqu'à 950 °C. Elles sont données par le

tableau II, dans lequel sont notamment rappelées les valeurs des fractions molaires de cryolithe et d'alumine pour les différents pourcentages d'alumine. Ces enthalpies sont calculées pour la cryolithe β pure, l'alumine α pure, et les mélanges à 1, 2, 3, 4, 6, 8 et 10 % d'alumine.

Au-dessus du point de fusion, étant donné que la courbe donnée par O'BRIEN et K.K.KELLEY (8) relative à la cryolithe est linéaire, nous confondons aussi avec une droite la courbe de K.K.KELLEY (17) relative à l'alumine, ce qui n'introduit d'ailleurs qu'une erreur négligeable, et les calculs sont faits pour deux températures, à savoir 1000 et 1100 °C. On obtient ainsi le tableau III. Les portions utiles des droites finalement tracées sont évidemment limitées, pour chacune des compositions, au point correspondant du liquidus lu sur la figure 1.

Le tracé des courbes d'enthalpies ainsi calculées pour différentes compositions de mélange constitue la figure 2. La fusion est représentée, pour la cryolithe pure et le mélange à 10 % d'alumine, très voisin de la composition eutectique, par un segment de droite vertical. Pour les autres compositions, elle est schématisée par une ligne en pointillé, depuis la température eutectique jusqu'à la température de liquidus.

Dans les tableaux II et III, enfin, les valeurs sont aussi ramenées à une mole d'alumine (division par x_2) ou à une mole de cryolithe (division par x_1), en vue de l'analyse ultérieure des résultats expérimentaux.

V - EVALUATION, A PARTIR DES RESULTATS DE G.SARAZIN ET C.NICOLLIN, DE LA SENSIBILITE ET DE LA PRECISION SUSCEPTIBLES D'ETRE OBTENUES PAR CALORIMETRIE A CHUTE POUR LA DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS LA CRYOLITHE FONDUE.
=====

Les résultats de G.SARAZIN (15) et ceux de C.NICOLLIN (14) sont très différents, puisqu'ils sont dans un rapport allant de 2 à 3. Mais il faut rappeler que le premier auteur ne considère ses résultats que comme préliminaires, et que le second estime son erreur à 20 %.

TABLEAU II

ETAT SOLIDE

Fractions molaires de cryolithe et d'alumine

%	1	2	3	4	6	8	10
x_1	0,97959	0,95970	0,94017	0,92100	0,88382	0,84817	0,81386
x_2	0,02041	0,04030	0,05983	0,07900	0,11618	0,15182	0,18614

Cryolithe β pure

température °C	700	750	800	850	900	950	1000
$\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$ cal/mole	44 410	47 808	51 247	54 725	58 243	61 800	65 398

Alumine α pure

température °C	700	750	800	850	900	950	1000
$\bar{H}_T - \bar{H}_{298}$ cal/mole	17 894	19 376	20 869	22 371	23 887	25 413	26 947

Mélange à 1 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	43 504	365	43 869	2 149 300	44 783
750	46 832	395	47 227	2 313 900	48 211
800	50 202	426	50 627	2 480 900	51 682
850	53 608	457	54 065	2 648 900	55 191
900	57 054	488	57 542	2 819 300	58 743
950	60 539	519	61 058	2 991 600	62 330

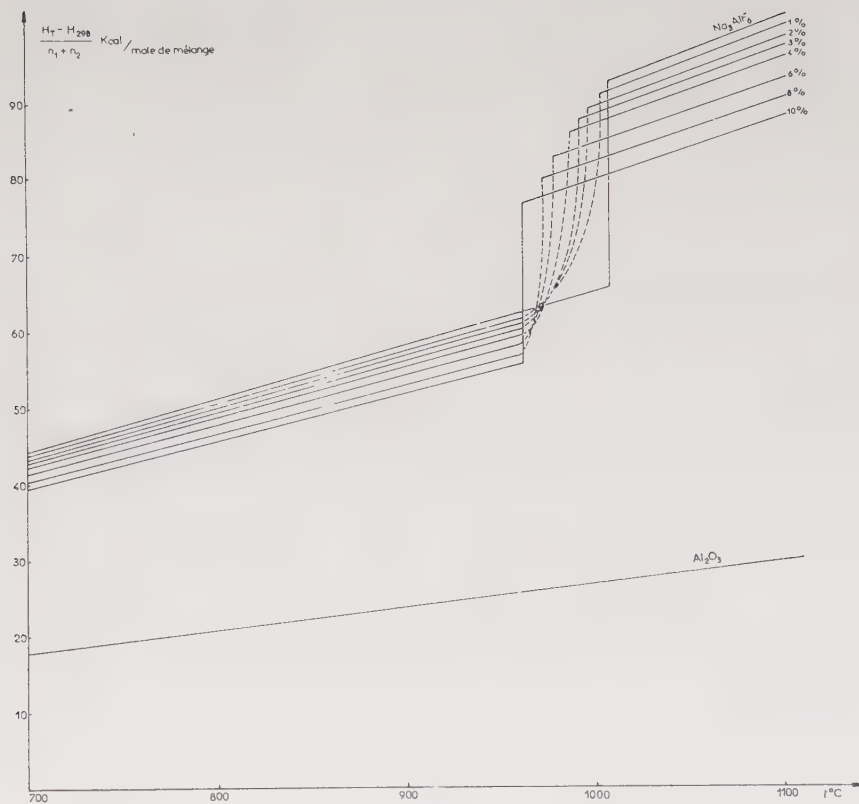


Figure 2. — Courbe d'enthalpie additive ramenée à une mole de mélange, pour différentes compositions.

Mélange à 2 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	42 620	721	43 341	1 075 400	45 161
750	45 881	781	46 662	1 175 900	48 621
800	49 182	841	50 023	1 241 300	52 134
850	52 520	902	53 422	1 325 600	55 665
900	55 896	963	56 859	1 410 900	59 247
950	59 309	1024	60 333	1 497 100	62 867

Mélange à 3 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	41 753	1071	42 824	715 760	45 549
750	44 948	1159	46 107	770 630	49 041
800	48 181	1249	49 430	826 170	52 575
850	51 451	1338	52 789	882 320	56 148
900	54 758	1429	56 187	939 110	59 763
950	58 103	1520	59 623	996 540	63 417

Mélange à 4 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	40 902	1414	42 316	535 650	45 946
750	44 031	1531	45 562	576 730	49 470
800	47 198	1649	48 847	618 320	53 037
850	50 402	1767	52 169	660 370	56 644
900	53 642	1887	55 529	702 900	60 292
950	56 918	2008	58 926	745 900	63 980

Mélange à 6 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	39 250	2079	41 329	355 730	46 762
750	42 254	2251	44 505	383 070	50 355
800	45 293	2425	47 718	410 720	53 991
850	48 367	2599	50 966	438 680	57 666
900	51 476	2775	54 251	466 960	61 382
950	54 620	2952	57 572	495 540	65 140

Mélange à 8 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	37 667	2717	40 384	266 000	47 613
750	40 549	2942	43 491	286 460	51 276
800	43 466	3168	46 634	307 170	54 982
850	46 416	3396	49 812	328 100	58 729
900	49 400	3627	53 027	349 280	62 519
950	52 417	3858	56 275	370 670	66 349

Mélange à 10 % d'alumine

temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
700	36 144	3331	39 475	212 070	48 503
750	38 909	3607	42 516	228 840	52 240
800	41 708	3885	45 593	244 940	56 021
850	44 538	4164	48 702	261 640	59 841
900	47 402	4446	51 848	278 540	63 706
950	50 297	4730	55 027	295 620	67 612

TABLEAU III

ETAT LIQUIDE

<u>cryolithe pure</u>			<u>alumine α pure</u>		
temp. °C	1000	1100	temp. °C	1000	1100
$\bar{H}_1$ cal/mole	92 478	101 818	$\bar{H}_2$ cal/mole	26 947	30 045
temp. °C	$x_1 \bar{H}_1$ cal	$x_2 \bar{H}_2$ cal	$x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_2}$	$\frac{x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2}{x_1}$
<u>Mélange à 1 % d'alumine</u>					
1000	90 591	550	91 141	4 466 000	93 040
1100	99 740	613	100 353	4 916 000	102 400
<u>Mélange à 2 % d'alumine</u>					
1000	88 751	1086	89 837	2 230 000	93 610
1100	97 715	1211	98 926	2 455 000	103 080
<u>Mélange à 3 % d'alumine</u>					
1000	86 948	1611	88 559	1 481 000	94 190
1100	95 729	1797	97 526	1 631 000	103 730
<u>Mélange à 4 % d'alumine</u>					
1000	85 172	2129	87 301	1 105 000	94 790
1100	93 774	2374	96 148	1 217 000	104 400
<u>Mélange à 6 % d'alumine</u>					
1000	81 734	3131	84 865	730 500	96 020
1100	89 989	3491	93 480	804 600	105 770
<u>Mélange à 8 % d'alumine</u>					
1000	78 437	4091	82 528	543 500	97 300
1100	86 359	4561	90 910	598 800	107 190
<u>Mélange à 10 % d'alumine</u>					
1000	75 264	5016	80 280	431 200	98 640
1100	82 866	5593	88 459	475 200	108 690

L'ordre de grandeur reste néanmoins le même. Nous le retiendrons pour l'évaluation de la sensibilité et de la précision susceptibles d'être obtenues par notre méthode.

1) Résultats de G.SARAZIN

G.SARAZIN donne directement l'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe pure, les résultats étant ramenés à une mole d'alumine. La valeur obtenue varie avec la teneur finale en alumine, exprimée en poids pour cent. La grandeur qui nous intéresse actuellement est l'enthalpie de formation d'une mole de mélange, et on l'obtient en multipliant les valeurs indiquées par G.SARAZIN par la fraction molaire d'alumine, pour chacune des compositions. On obtient ainsi le tableau IV.

composition finale du bain (% poids Al_2O_3)	x_2	ΔH (cal/mole Al_2O_3)	$x_2 \cdot \Delta H$ diss
1,98	0,040	63 000	2 520
2,91	0,058	57 000	3 300
3,85	0,075	40 000	3 000

TABLEAU IV

La dernière colonne de ce tableau indique que, pour les mélanges liquides comprenant de 2 à 4 % d'alumine, les courbes expérimentales susceptibles d'être obtenues par calorimétrie à chute doivent être plus élevées que les droites de la figure 2, calculées par la formule d'additivité, et cela de 3 % environ. Ce décalage est très supérieur à l'erreur expérimentale, inférieure à 0,5 %, de la calorimétrie à chute. Il apparaît donc que la calorimétrie à chute doit être suffisamment sensible pour le but ici recherché, même aux faibles concentrations en alumine, et que même à ces faibles concentrations, l'erreur puisse être inférieure à 10 %.

2) Résultats de C.NICOLLIN

Les résultats de C.NICOLLIN ne sont pas exprimés de la même manière que ceux de G.SARAZIN. En effet, cet auteur mesure la varia-

tion d'enthalpie correspondant à la dissolution d'un gramme d'alumine dans un bain de cryolithe contenant déjà x grammes de cryolithe, x variant de 0 à 6. Les résultats de C.NICOLLIN sont ramenés à une mole d'alumine, et, en redivisant par 102, masse molaire de l'alumine, on obtient le tableau suivant dans lequel y représente l'enthalpie correspondant à la dissolution du nouveau gramme d'alumine ajouté.

x	0	1	2	3	4	5	6
y kcal/g	1,50	1,25	1,10	0,90	0,80	0,70	0,60

TABLEAU V

Nous nous intéressons ici aux enthalpies correspondant à la dissolution de l'alumine dans la cryolithe pure. Remarquant alors que si $y_1, y_2 \dots y_7$ représentent les valeurs expérimentales du tableau précédent, correspondant respectivement à $x=0, x=1, \dots x=6$

y_1 représente l'enthalpie de mélange de 100 g de cryolithe et d'1 g d'alumine
 $y_1 + y_2 \dots \dots \dots 2 \text{ g} \dots \dots \dots$
 $\dots \dots \dots 7 \dots \dots \dots$
 $\Sigma_1 \dots \dots \dots 6 \text{ g} \dots \dots \dots$

Ce sont les quantités qui nous intéressent, et il suffit de les diviser par le nombre total de moles que contient le mélange pour obtenir les valeurs utiles. Finalement, on obtient les valeurs du tableau VI.

Il apparait ainsi que les courbes expérimentales que nous nous proposons de déterminer devraient être, au-dessus de 1000 °C, décalées vers le haut, par rapport aux droites correspondantes de la figure 2, d'une quantité représentant une fraction importante et croissante avec la teneur en alumine, de la valeur portée en ordonnée. En valeur relative, les écarts, d'après les résultats de C.NICOLLIN, seraient de 3 % pour 1 % en poids d'alumine, et de 14 % pour 7 % en poids d'alumine. Finalement, la précision calculée à partir des résultats de C.NICOLLIN est même supérieure à celle évaluée à partir des résultats de G.SARAZIN. On doit pouvoir atteindre 2 % vers 7 % en poids d'alumine.

TABLEAU VI

poids Al_2O_3 (g)	1	2	3	4	5	6	7
poids AlF_6Na_3 (g)	100	100	100	100	100	100	100
n_1	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475	0,475
n_2	0,010	0,020	0,030	0,040	0,050	0,060	0,070
$n_1 + n_2$	0,485	0,495	0,505	0,515	0,525	0,535	0,545
Σy (kcal)	1,50	2,75	3,85	4,75	5,55	6,25	6,85
$\Delta H_m = \frac{\Sigma y}{n_1 + n_2}$ (kcal/mole de mélange)	3,1	5,5	7,6	9,2	10,6	11,7	12,6

TABLEAU VII

% poids Al_2O_3	1	2	3	4	5	6	7
x_1	0,020	0,040	0,058	0,075	0,090	0,110	0,125
ΔH_{diss} kcal/mole (C.NICOLLIN)	150	137	125	117	110	104	98
ΔH_{diss} kcal/mole (G.SARAZIN)		63	57	40			

En vue d'une comparaison directe ultérieure de nos résultats avec ceux de G.SARAZIN et ceux de C.NICOLLIN, nous récapitulons enfin dans le tableau VII les variations d'enthalpie calculées à partir des résultats de ces auteurs, et correspondant à la dissolution d'une mole d'alumine préchauffée dans une quantité de cryolithe pure telle que sa teneur finale en alumine soit celle qu'indique la première ligne du tableau.

CHAPITRE III

L'APPAREILLAGE

L'appareillage utilisé ici est, à quelques modifications de détail près, celui qui a servi à J.M.RECAPET (27,28) pour la détermination, en fonction de la température, des enthalpies des carbonates alcalins. Le schéma de cet appareillage est rappelé par la figure 3. Le calorimètre est du type adiabatique. C'est un appareil GALLENKAMP, dont l'enveloppe et le couvercle sont à double paroi et sont remplis d'une solution diluée de chlorure de sodium, utilisée comme résistance électrique pour maintenir à chaque instant l'équilibre thermique entre le liquide calorimétrique et l'enceinte extérieure. L'homogénéisation de la température de la solution de chlorure de sodium est réalisée en faisant circuler cette solution, en continu, à l'aide d'une pompe, dans l'enveloppe et le couvercle, qui sont reliés par des tuyaux de caoutchouc. Le dispositif de régulation est constitué de deux thermistors plongeant, l'un dans le liquide calorimétrique, l'autre dans la solution de chlorure de sodium. Ces thermistors sont branchés sur un pont de WHEASTONE, dont le déséquilibre établit le courant de chauffage de la solution de chlorure de sodium. Les écarts de température entre le bloc calorimétrique et l'enceinte du calorimètre restent ainsi toujours inférieurs au 100e de degré.

Le liquide calorimétrique est constitué de deux litres d'huile de vaseline, préférée à l'eau en raison de sa plus faible capacité calorifique et de sa plus faible densité. La sensibilité de l'appareil est ainsi améliorée. L'huile est agitée mécaniquement. Le bloc calorimétrique, en laiton chromé, repose sur trois pointes isolantes au fond du récipient d'acier inoxydable contenant l'huile. Son diamètre est de 70 mm, et sa hauteur de 150 mm. Il est percé axialement d'un canal de 10 mm de diamètre, destiné à recevoir la capsule de platine tombant du four, la chute étant

amortie par une spirale métallique disposée au fond du canal. L'ouverture et la fermeture de ce canal se font par rotation d'un disque excentré, percé d'un trou de 10 mm de diamètre, à l'aide d'un axe manipulable de l'extérieur du calorimètre.

Le couple servant à l'enregistrement des variations de température du liquide calorimétrique est constitué de 5 éléments BTE-CTE, montés en série, les fils étant isolés électriquement par un vernis. Pour une élévation de température d'1/100e de degré, la variation de f.é.m. est de l'ordre de $2,5.10^{-3}$ mV, et le déplacement correspondant du spot sur le papier enregistreur d'environ 1 mm.

Le four est du type CHEVENARD et JOUMIER. Sa puissance est de 1050 W, et il permet d'atteindre 1250 °C. Un régulateur thermostatique assure la constance de la température au 1/10e de degré près. Il est muni d'une enveloppe à circulation d'eau, qui élimine tout rayonnement vers le calorimètre. Enfin, il est fixé à un arbre pivotant permettant de ne le maintenir au-dessus du calorimètre que pendant les quelques secondes nécessaires à la chute de l'échantillon. La chambre de chauffage est constituée d'un tube d'alumine frittée de 12 mm de diamètre intérieur. La mesure de la température au centre du tube est effectuée à l'aide d'un couple de platine-platine rhodié à 10 %, dont la soudure chaude est disposée au niveau du milieu de la capsule, et dont la soudure froide plonge dans le mélange eau-glace. L'enregistrement de la f.é.m. est effectué à l'aide d'un galvanomètre enregistreur SEFRAM, et d'un potentiomètre P 12 AOIP servant de décaleur d'origine. La vue d'ensemble de l'appareillage est donnée par la figure 4.

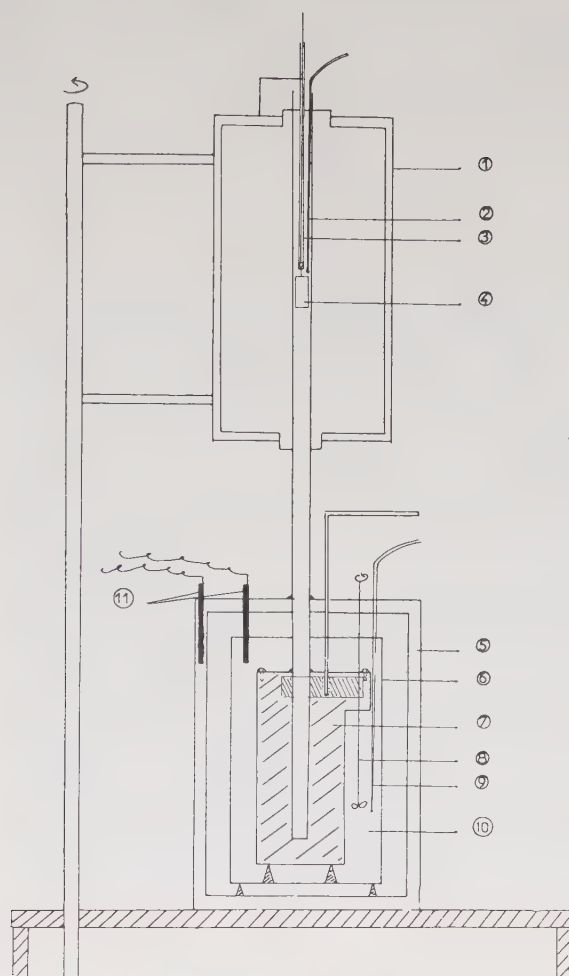


Figure 3. — Schéma de l'appareillage

- | | |
|---------------------------------------|--------------------|
| 1. Enceinte du four refroidie à l'eau | 7. Bloc de cuivre |
| 2. Couple Pt/Pt-Rh | 8. Agitateur |
| 3. Suspension de la capsule | 9. Couples BTE-CTE |
| 4. Capsule | 10. Huile |
| 5. Enceinte adiabatique | 11. Thermistances |
| 6. Cuve calorimétrique | |

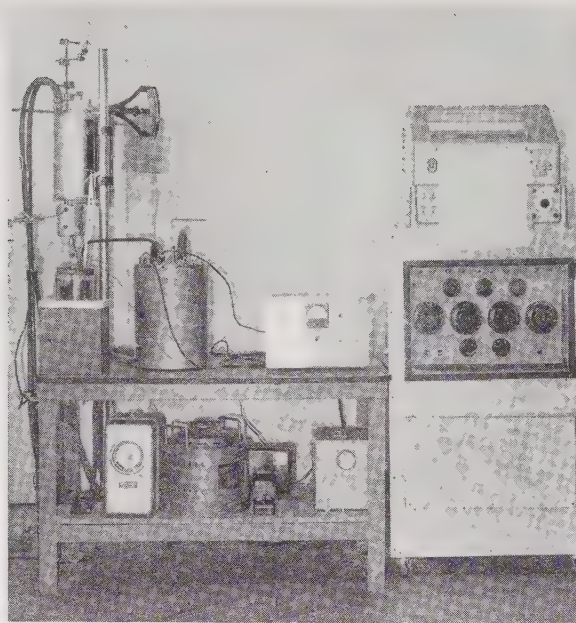


Figure 4. -- *Vue d'ensemble de l'appareillage*

CHAPITRE IV

MODE OPERATOIRE

Nous avons déjà signalé que les capsules destinées à contenir les échantillons ne pouvaient être qu'en platine ou en palladium. Ces capsules sont de forme cylindrique, fermées à une extrémité ; elles ont 35 mm de hauteur et 9 mm de diamètre.

Cependant, le platine a été finalement préféré au palladium, malgré son prix plus élevé, car les capsules de palladium se sont révélées beaucoup moins résistantes mécaniquement que les capsules de platine. Elles se fendillent plus facilement lors du scellement.

Les capsules qui ont été utilisées pour les premières mesures sur la cryolithe pure (tableau VIII), n'étaient pas scellées mais simplement bouchées à l'aide d'un couvercle de platine. Le scellement s'est rapidement révélé nécessaire, car l'évaporation de la cryolithe n'est pas négligeable, ce qui se manifeste par le fait que les résultats sont moins reproductibles qu'en capsule scellée.

La préparation des capsules est effectuée de la manière suivante. Le mélange de cryolithe et d'alumine est d'abord fondu, dans la capsule elle-même, car si on néglige cette précaution, la dilatation brusque de l'air au moment du scellement provoque des projections de poudre. Un autre avantage de la fusion préalable est de diminuer le volume de l'échantillon, et de permettre d'en introduire une masse plus grande dans la capsule. Le scellement est facilement réalisé au chalumeau, après avoir aplati à l'aide d'une pince, et jusqu'à disparition complète de toute ouverture visible, l'extrémité ouverte de la capsule. Après scellement, un fil de platine (ou de palladium), de 3 cm de longueur environ, est soudé à cette extrémité de la capsule en vue de sa suspension au dispositif réalisé à cet effet dans le four.

TABLEAU VIII

CRYOLITHE PURE - CAPSULE EN PLATINE NON SCELLEE

n° de la mesure	poids de AlF_6Na_3 (g)	poids de Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H _T -H ₂₉₈ totale (=K.d)	H _T -H ₂₉₈ par g de Pt	H _T -H ₂₉₈ du poids total de Pt utili- sé	H _T -H ₂₉₈
1°	2,4402	13,8720	1031	113,7	1626	35,15	488	1138
2°	2,0395	13,2460	994	93,5	1337	33,75	447	890
3°	2,1850	13,5165	1027	103	1473	35,1	475	998
4°	2,3973	13,1205	982	102	1459	33,3	437	1022
5°	2,3506	13,1205	921	75,5	1080	30,9	405	675
6°	2,3680	13,0000	942	79,5	1137	31,75	413	724
7°	2,2895	10,1951	1100	104	1487	37,90	385	1102
8°	2,0140	9,4264	1023	85,5	1223	34,9	329	894
9°	1,8778	9,4264	1018	81,6	1167	34,75	328	839

Les mesures sont effectuées de la manière suivante.

La capsule est d'abord portée à 1060 °C environ, pour s'assurer de la complète dissolution de l'alumine, puis elle est ramenée à la température choisie. Pendant que l'équilibre thermique s'établit à cette température, on enregistre le palier de température du liquide calorimétrique, et dès que l'on est assuré de l'équilibre thermique du calorimètre lui-même, on procède à la chute de la capsule. La variation de température du liquide calorimétrique est alors enregistrée à l'aide du galvanomètre enregistreur SEFRAM et du potentiomètre P 12 AOIP, jusqu'à l'obtention d'un second palier de température. Un exemple d'enregistrement est donné par la figure 5.

Quant aux produits utilisés, leurs caractéristiques sont les suivantes. La cryolithe est un produit naturel, calciné à 300 °C, et dont le point de fusion est 1008 °C. L'alumine est obtenue par décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Elle est frittée à 1400 °C, ce qui permet d'augmenter sa densité, puis elle est broyée et tamisée. Le frittage a d'autre part l'avantage de transformer préalablement l'alumine amorphe de départ en alumine cristallisée α .

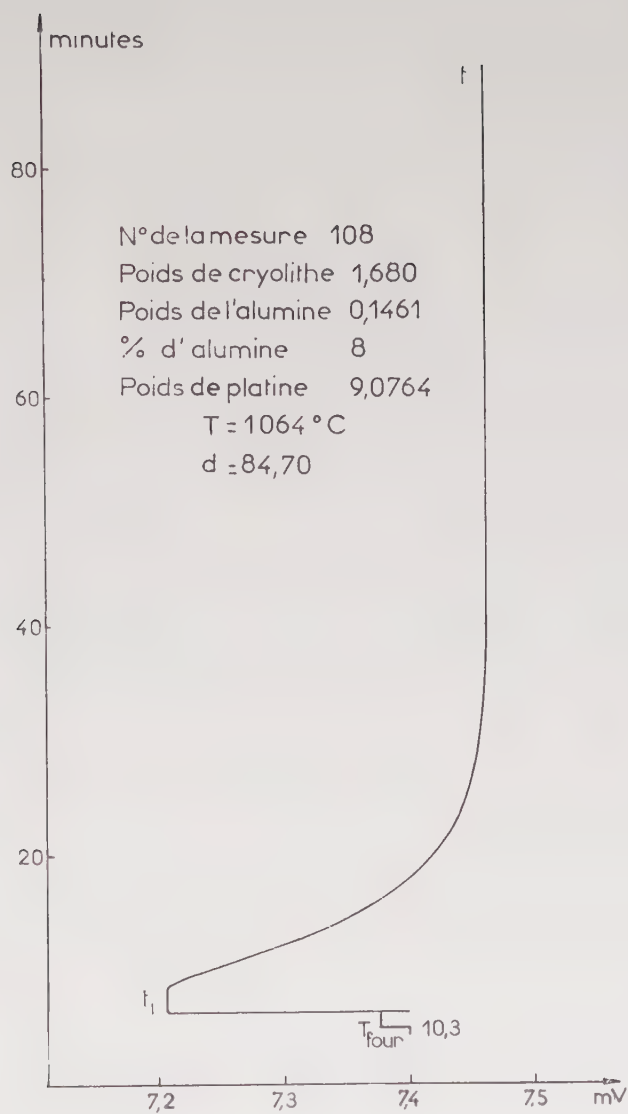


Figure 5. — Exemple d'enregistrement de la courbe de température du liquide calorimétrique

CHAPITRE V

ETALONNAGE

Les corps utilisés pour l'étalonnage sont le platine et l'alumine α , cette dernière étant préparée par décomposition de l'alun d'ammonium, puis frittée à 1400 °C.

Les résultats obtenus avec le platine constituent la première partie du tableau IX. Les valeurs $H_T - H_{298}$ par gramme de platine, indiquées dans la quatrième colonne, sont celles de K.K.KELLEY (17) (chapitre II). Les déviations d obtenues sur le papier enregistreur, exprimées en mm, sont consignées dans la sixième colonne. Le rapport $K = \frac{H_T - H_{298}}{d}$ donne la constante d'étalonnage qui, comme on le voit, est indépendante de la température. La valeur moyenne est $K = 14,35$, et les écarts d'une valeur particulière par rapport à cette valeur moyenne sont toujours inférieurs à 0,5 %.

Les résultats obtenus avec une capsule de platine dans laquelle est contenue une masse donnée d'alumine figurent ensuite dans le tableau IX. La valeur moyenne de la constante d'étalonnage obtenue dans ces conditions est 14,28.

Nous adoptons finalement la valeur $K = 14,3$.

On pouvait a priori supposer, puisque le temps de chute de la capsule depuis le four jusqu'au bloc calorimétrique n'est pas infiniment petit, qu'il se produit une perte d'enthalpie pendant la chute, perte d'autant plus grande que la température initiale de l'échantillon est plus élevée, et qu'elle devait se traduire par une augmentation de la valeur K avec la température. Le fait que K apparaisse, tout compte fait, indépendant de la température dans les limites de l'erreur expérimentale, démontre que les pertes calorifiques pendant la chute sont négligeables.

TABLEAU IX

MESURES D'ETALONNAGE

Platine

n° de la mesure	poids de Pt (g)	temp. °C	H _T -H ₂₉₈ par g de Pt	H _T -H ₂₉₈ de la masse totale de Pt	d (mm)	$K = \frac{H_T - H_{298}}{d}$
E ₁	11,8483	1120	38,6	457	31,7	14,416
E ₂	12,0284	1055	36,15	435	30,3	14,356
E ₃	17,7198	854	28,5	516	36,0	14,333
E ₄	8,2575	1029	35,15	290	20,3	14,285

Platine + Alumine

n° de la mesure	poids de Pt (g)	poids de Al ₂ O ₃ (g)	temp. °C	H _T -H ₂₉₈ par g de Pt	H _T -H ₂₉₈ de la masse totale de Pt	H _T -H ₂₉₈ Al ₂ O ₃	H _T -H ₂₉₈ totale	d (mm)	$K = \frac{H_T - H_{298}}{d}$
E ₅	9,0128	1,0674	1043	35,65	321	297	618	43,4	14,240
E ₆	9,0000	1,6908	1061	36,40	328	478	806	55,8	14,444
E ₇	8,9710	1,5020	1135	39,15	351	467	818	57,8	14,152

Pour le Platine

K moyen = 14,347

Pour le Platine et l'Alumine K moyen = 14,278

Nous pouvons considérer comme faisant partie de ces mesures d'étalonnage les déterminations d'enthalpie effectuées sur la cryolithe pure, puisque les valeurs en sont connues grâce au travail d'O'BRIEN et K.K.KELLEY (8) (chapitre II). Pour les mesures faites en capsules non scellées, nous obtenons, comme nous l'avons déjà signalé, des valeurs quelque peu dispersées de part et d'autre de la courbe de ces auteurs. Elles ont été récapitulées dans le tableau VIII. Avec les capsules scellées, les résultats obtenus sont par contre très reproductibles et ils confirment parfaitement les déterminations d'O'BRIEN et K.K.KELLEY. Ces derniers résultats font l'objet du tableau X et la valeur $K = 14,3$ de la constante d'étalonnage se trouve ainsi parfaitement justifiée.

TABEAU X

CRYOLITHE PURE - CAPSULE EN PLATINE SCLEE

n° de la mesure	poids de AlF_6Na_3 (g)	poids de Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	$H_T - H_{298}$ totale (= K.d)	$H_T - H_{298}$ par g de Pt	$H_T - H_{298}$ du poids de Pt utilisé	$H_T - H_{298}$ AlF_6Na_3
10 _o	1,7222	10,1143	1062	82,2	1175	36,45	369	804
11 _o	-	-	1057	81,8	1170	36,25	367	803
12 _o	-	-	1044	81,0	1158	35,70	361	797
13 _o	-	-	1042	80,5	1151	35,65	361	790
14 _o	-	-	1031	79,2	1133	35,2	356	777
15 _o	-	-	1010	78,0	1115	34,4	348	767
16 _o	-	-	997	66,0	943	33,8	342	601
17 _o	-	-	971	59,8	855	32,85	332	523
18 _o	-	-	918	56,8	812	30,75	311	501
19 _o	-	10,1882	862	52,5	751	28,70	292	459
20 _o	-	-	758	45,6	652	24,85	253	399
21 _o	-	-	731	44,2	632	23,95	244	388
22 _o	-	-	786	47,5	679	25,95	264	415
23 _o	-	-	1051	81,2	1161	35,95	366	795
24 _o	-	-	1030	79,5	1137	35,2	359	778
25 _o	-	-	1038	80,0	1144	35,45	361	783
26 _o	-	-	1028	79,7	1140	35,15	358	782

DEUXIEME PARTIE
=====

RECAPITULATION DES RESULTATS.
DETERMINATION DE L'ENTHALPIE INTEGRALE DE DISSOLUTION.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Une capsule scellée permet de 10 à 20 mesures avant d'accuser une perte de poids due à la formation de fissures. Au total, en plus des mesures d'étalonnage, 158 mesures ont pu être effectuées avec 10 capsules. Nous avons pris soin de faire des déterminations aussi bien en dessous du point de fusion, à partir de 700 °C, qu'au-dessus, et cela avec chacune des capsules.

Il est certain, en effet, qu'à partir de 700 °C, et jusqu'à la température de fusion eutectique, l'état d'équilibre des phases solides, c'est à dire la recristallisation de la cryolithe et de l'alumine en phases séparées, comme dans le mélange eutectique, est assuré du fait du recuit que subit l'échantillon avant sa chute dans le calorimètre. Dans ces conditions, les mesures sur les mélanges solides constituent en somme les mesures de contrôle, vérifiant que les courbes d'enthalpie expérimentales coïncident bien avec celles qui ont été calculées par l'équation d'additivité (chapitre II).

Dans le tableau XI récapitulant les valeurs expérimentales, les résultats des mesures sont donnés dans l'ordre où elles ont été effectuées. Ce tableau fait apparaître que pour certaines des capsules, le poids de platine ou de palladium a été modifié au cours de la série de mesures. Cela ne résulte que d'une rectification du fil de suspension soudé à la capsule.

La notation $H_T - H_{298}$ utilisée pour la dernière colonne du tableau représente la quantité réellement obtenue d'enthalpie pour le poids de mélange expérimenté, soit la somme des poids de cryolithe et d'alumine indiqués dans la deuxième et dans la troisième colonne.

TABLEAU XI

Capsule n° 1 (10 % en poids d'Alumine - Capsule en Platine)

n° de la mesure	poids AlF_6Na_3 (g)	poids Al_2O_3 (g)	poids de Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H_T-H_{298} totale (= K.d)	H_T-H_{298} par g de Pt	H_T-H_{298} du poids de Pt	H_T-H_{298} du mélange
1	1,7950	0,1994	11,0266	1039	94,8	1356	35,55	392	964
2	-	-	-	1017	92,5	1323	34,70	383	940
3	-	-	-	977	88,5	1266	33,1	365	901
4	-	-	-	950	81,0	1158	32,05	353	805
5	-	-	-	990	89,5	1280	33,55	370	910
6	-	-	-	917	62,5	894	30,70	339	555
7	-	-	-	895	61,2	875	29,90	330	545
8	-	-	-	869	59,5	851	28,95	319	532
9	-	-	11,0908	806	55,5	791	26,70	296	498
10	-	-	-	728	49,8	712	23,75	263	449
11	-	-	-	850	58,5	837	28,25	313	524
12	-	-	-	764	52,5	751	25,10	278	473
13	-	-	-	726	50,2	718	24,25	269	449
14	-	-	-	754	50,8	726	24,75	275	451
15	-	-	-	825	57,0	815	27,35	303	512
16	-	-	-	789	53,3	762	26,05	289	473
17	-	-	-	878	60,2	861	29,30	325	536
18	-	-	-	1048	96,0	1373	35,85	398	975
19	-	-	-	1044	95,0	1359	35,70	396	963
20	-	-	-	1027	93,5	1337	35,05	389	948
21	-	-	-	1006	91,3	1306	34,20	379	927
22	-	-	-	985	89,5	1280	33,35	370	910
23	-	-	-	965	87,5	1251	32,60	362	889
24	-	-	-	955	80,8	1155	32,20	357	798
25	-	-	-	945	77,0	1101	31,80	353	748
26	-	-	-	955	81,5	1165	32,20	357	808
27	-	-	-	896	61,5	879	29,95	332	547
28	-	-	-	898	61,5	879	30,00	333	546
29	-	-	-	941	65,8	941	31,70	352	589

capsule n° 2 (6 % en poids d'Alumine - Capsule en Platine)

n° de la mesure	poids AlF ₆ Na ₃ (g)	poids Al ₂ O ₃ (g)	poids Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H _T -H ₂₉₈ totale (= K.d)	H _T -H ₂₉₈ par g de Pt	H _T -H ₂₉₈ du poids de Pt	H _T -H ₂₉₈ du mélange
30	1,8583	0,1186	10,4321	1068	94,0	1344	36,65	382	962
31	-	-	-	1046	92,1	1317	35,75	373	944
32	-	-	-	959	65,3	934	32,40	338	596
33	-	-	-	913	62,5	894	30,55	319	575
34	-	-	-	872	58,0	829	29,10	304	525
35	-	-	-	815	54,6	781	27,05	282	499
36	-	-	-	768	51,0	729	25,25	263	466
37	-	-	-	733	48,1	688	24,00	250	438
38	-	-	-	1037	91,5	1308	35,45	370	938

Capsule n° 3 (1 % en poids d'Alumine - Capsule en Palladium)

39	2,0055	0,0203	5,8156	1063	94,5	1351	67,4	392	959
40	-	-	-	1043	93,0	1330	65,9	383	947
41	-	-	-	1022	90,8	1298	64,45	375	923
42	-	-	-	1008	89,6	1281	63,45	369	912
43	-	-	-	988	74,3	1063	62,05	361	702
44	-	-	5,7941	958	68,0	972	59,95	347	625
45	-	-	-	937	65,7	940	58,5	339	601
46	-	-	-	889	61,5	878	55,15	320	558
47	-	-	-	824	56,2	804	50,65	294	510
48	-	-	-	860	59,5	851	53,15	308	543
49	-	-	-	840	57,6	824	51,8	300	524
50	-	-	5,8295	915	63,8	912	56,95	332	580
51	-	-	-	808	54,8	784	49,6	289	495
52	-	-	-	792	54,2	775	48,5	283	492
53	-	-	-	770	52,8	755	47,0	274	481
54	-	-	-	746	51,0	729	45,35	264	465
55	-	-	-	727	49,0	701	44,20	257	444
56	-	-	-	714	48,3	691	43,2	251	440
57	-	-	-	976	74,2	1061	61,2	357	704

Capsule n° 4 (4 % en poids d'Alumine - Capsule en Platine)

n° de la mesure	poids AlF ₆ Na ₃ (g)	poids Al ₂ O ₃ (g)	poids Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H _T -H ₂₉₈ totale (=K.d)	H _T -H ₂₉₈ par g de Pt	H _T -H ₂₉₈ du poids de Pt	H _T -H ₂₉₈ du mélange
58	1,8043	0,0752	9,3769	1036	86,0	1230	35,4	332	898
59	-	-	-	1011	83,5	1194	34,5	324	870
60	-	-	-	1002	82,5	1180	34,1	320	860
61	-	-	-	982,5	78,0	1115	33,3	312	803
62	-	-	-	961,5	69,6	995	32,45	304	691
63	-	-	-	935,5	59,6	852	31,5	295	557
64	-	-	-	900	56,0	801	30,05	282	519
65	-	-	-	884	55,0	787	29,5	277	510
66	-	-	-	829	51,5	736	27,55	258	478
67	-	-	-	820	51,0	729	27,25	256	473
68	-	-	-	793	48,9	699	26,2	246	453
69	-	-	-	778,5	47,7	682	25,65	241	441
70	-	-	-	755,5	46,5	665	24,75	232	433
71	-	-	-	698	42,0	601	22,7	213	388
72	-	-	-	729	45,0	644	23,85	223	421
73	-	-	-	692,5	42,0	601	22,55	212	389
74	-	-	-	850	52,3	762	28,7	269	493
75	-	-	9,4065	1050	86,5	1237	35,9	338	899
76	-	-	-	1062	87,8	1256	36,4	342	914
77	-	-	-	1075,5	89,0	1273	36,9	347	926
78	-	-	-	1053	86,8	1241	36,1	340	901
79	-	-	-	921	58,3	833	30,9	291	542
80	-	-	-	838	52,2	746	27,9	262	484
81	-	-	-	801	50,0	715	26,6	250	455
82	-	-	-	747	45,6	652	24,5	230	422
83	-	-	-	716	44,0	629	23,4	220	409
84	-	-	-	910	58,0	829	30,45	286	543
85	-	-	-	1025	84,5	1208	35,0	329	879
86	-	-	-	871,5	54,5	770	29,1	274	507

Capsule n° 5 (6 % en poids d'Alumine - Capsule en Platine)

n° de la mesure	poids AlF_6K_3 (g)	poids Al_2O_3 (g)	poids de Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H_T-H_{298} totale (=K.d)	H_T-H_{298} par g de Pt	H_T-H_{298} du poids de Pt	H_T-H_{298} du mélange
87	1,8515	0,1182	9,1064	1031	87,0	1244	35,25	321	923
88	"	"	"	1007	85,2	1218	34,3	312	906
89	"	"	"	998	84,3	1205	33,95	309	896
90	"	"	"	985	83,0	1187	33,4	304	883
91	"	"	"	977	82,0	1173	33,1	301	872
92	"	"	"	1016	86,0	1230	34,65	316	914
93	"	"	"	927,5	62,7	897	32,0	284	613
94	"	"	"	903	58,2	833	30,1	274	559
95	"	"	"	967	78,2	1118	32,7	298	820
96	"	"	"	879	56,3	805	29,25	266	539
97	"	"	"	960	73,2	1048	32,4	295	753
98	"	"	"	866	55,0	787	28,9	263	524
99	"	"	"	854	54,2	775	28,5	260	515
100	"	"	"	810	51,5	736	26,85	245	491
101	"	"	"	836	53,3	762	27,8	253	508
102	"	"	"	793	50,2	718	26,2	239	479
103	"	"	"	775	48,5	694	25,55	233	461
104	"	"	"	750	47,0	672	24,6	224	448
105	"	"	"	713	44,2	632	23,25	212	420
106	"	"	"	695	43,5	622	22,6	206	416
107	"	"	"	700	43,6	623	22,8	208	415

Capsule n° 6 (8 % en poids d'Alumine - Capsule en Platine)

n° de la mesure	poids AlF_6Na_3 (g)	poids Al_2O_3 (g)	poids de Pt (g)	temp. (°C)	d (mm)	H_T-H_{298} totale (= K.d)	H_T-H_{298} par g de Pt	H_T-H_{298} du poids de Pt	H_T-H_{298} du mélange
108	1,6801	0,1461	9,0764	1064	85,0	1214	36,5	331	883
109	-	-	-	1044	84,0	1201	35,7	324	877
110	-	-	-	1027	82,5	1180	35,1	319	861
111	-	-	-	1002	80,6	1153	34,1	310	843
112	-	-	-	980	78,6	1124	33,2	301	823
113	-	-	-	963,5	76,2	1090	32,55	295	795
114	-	-	-	904	55,8	798	30,2	274	524
115	-	-	-	852	51,3	734	28,4	258	476
116	-	-	-	799	48,0	686	26,35	239	447
117	-	-	-	746	44,0	629	24,45	222	407
118	-	-	-	705	42,2	603	22,95	208	395
119	-	-	-	1074	86,5	1237	36,85	334	903
120	-	-	-	941	65,2	932	31,7	288	644
121	-	-	-	920	57,5	822	30,85	280	542
122	-	-	-	872	52,6	752	29,1	264	488
123	-	-	-	822	49,6	709	27,3	248	461
124	-	-	-	771	46,1	659	25,25	229	430
125	-	-	-	721	42,7	611	23,5	213	398
126	-	-	-	881	53,0	758	29,4	267	491
127	-	-	-	955	69,3	991	32,2	293	699
128	-	-	-	994	79,3	1134	33,75	306	828
129	-	-	-	929	57,5	822	31,25	284	538
130	-	-	-	889	54,8	784	29,7	270	514
131	-	-	-	972	76,8	1098	32,9	299	799
132	-	-	-	941	65,8	941	31,7	288	653

Capsule n° 7 (3 % en poids d'Alumine - Capsule en Palladium)

n° de la mesure	poids AlF_6Na_3 (g)	poids Al_2O_3 (g)	poids de Pd (g)	temp. (°C)	d (mm)	H_T-H_{298} totale (= K.d)	H_T-H_{298} par g de Pd	H_T-H_{298} du poids de Pd	H_T-H_{298} du mélange
133	2,2715	0,0702	7,4124	1058	114,0	1630	67,05	497	1133
134	-	-	-	1032	110,5	1580	65,2	483	1096
135	-	-	-	1016	109,6	1563	64,05	475	1088
136	-	-	-	1001	107,2	1533	62,95	467	1066
137	-	-	-	963	88,2	1261	60,3	447	814
138	-	-	-	952	86,8	1241	59,5	441	800

Capsule n° 8 (3 % en poids d'Alumine - Capsule en Palladium)

139	2,3152	0,0716	7,5243	917	78,0	1115	57,1	430	685
140	-	-	-	901	76,8	1098	56,0	421	677
141	-	-	-	879	74,5	1065	54,45	410	655
142	-	-	-	857	72,0	1030	52,9	398	632
143	-	-	-	834	69,5	994	51,3	386	608
144	-	-	-	815	68,2	975	50,1	377	598
145	-	-	-	795	66,3	948	48,7	366	582
146	-	-	-	772	63,8	912	47,2	355	557
147	-	-	-	757	62,5	894	46,1	346	548
148	-	-	-	736	61,0	872	44,7	336	536
149	-	-	-	712	58,5	837	43,05	324	513
150	-	-	-	697	57,0	815	42,0	316	499

Capsule n° 9 (2 % en poids d'Alumine- Capsule en Palladium)

n° de la mesure	poids AlF_6Na_3 (g)	poids Al_2O_3 (g)	poids de Pd (g)	temp. (°C)	d (mm)	H _T -H ₂₉₈ totale (= K.d)	H _T -H ₂₉₈ par g de Pd	H _T -H ₂₉₈ du poids de Pd	H _T -H ₂₉₈ du mélange
151	2,2103	0,0451	7,5477	1015	106,0	1516	63,95	483	1033
152	-	-	-	994,5	99,0	1416	62,5	472	944
153	-	-	-	960	84,5	1208	60,1	454	754
154	-	-	-	941	78,2	1118	58,75	443	675
155	-	-	-	858	69,6	995	53,0	400	595
156	-	-	-	797	64,3	919	48,8	368	551
157	-	-	-	750	60,2	861	45,6	344	517

Capsule n° 10 (2 % en poids d'alumine - Capsule en Palladium)

158	2,0110	0,0410	6,8320	1034	98,0	1401	65,2	444	957
-----	--------	--------	--------	------	------	------	------	-----	-----

Les valeurs $H_T - H_{298}$ de la dernière colonne sont obtenues après déduction de l'enthalpie due au platine ou au palladium, qui figure dans l'avant-dernière colonne, et qui, comme on le voit, ne dépasse jamais beaucoup la moitié de l'enthalpie due au mélange lui-même. Ainsi la précision des mesures est pratiquement la même que si ces mesures pouvaient être faites sans capsule.

En vue de l'exploitation ultérieure des résultats, il convient maintenant de ramener les enthalpies obtenues, d'abord à une mole de mélange, puis à une mole de cryolithe, enfin à une mole d'alumine, en divisant respectivement par $n_1 + n_2$, par n_1 et par n_2 , les nombres de la dernière colonne du tableau XI. A cet effet, les caractéristiques des mélanges enfermés dans les différentes capsules sont précisées dans le tableau XII. La légende de ce tableau indique la signification des nombres inscrits dans les différentes colonnes.

Les valeurs ainsi recalculées sont réparties dans deux tableaux (XIII et XIV), l'un relatif aux mesures effectuées en dessous du point de fusion, et l'autre aux mesures effectuées au-dessus.

TABLEAU XII

n° de la capsule	P_1	P_2	P	%	n_1	n_2	$n_1 + n_2$	$\frac{n_1}{n_2}$	$\frac{n_2}{n_1}$	x_1	x_2	M_m
0	1,7222	0	1,7222	0	0,008201	0	0,008201	∞	0	1,0000	0	210,0
1	1,7950	0,1994	1,9944	10,00	0,008548	0,001955	0,010503	4,372	0,2287	0,81386	0,18614	190,0
2	1,8583	0,1186	1,9769	6,00	0,008849	0,001163	0,010012	7,609	0,1314	0,88384	0,11616	197,5
3	2,0055	0,0203	2,0258	1,00	0,009550	0,000199	0,009749	47,99	0,02084	0,97959	0,02041	207,8
4	1,8043	0,0752	1,8795	4,00	0,008592	0,000737	0,009329	11,66	0,08577	0,92100	0,07900	201,5
5	1,8515	0,1182	1,9697	6,00	0,008817	0,001159	0,009976	7,607	0,1314	0,88382	0,11618	197,4
6	1,6801	0,1461	1,8262	8,00	0,008000	0,001432	0,009432	5,587	0,1790	0,84817	0,15182	193,6
7	2,2715	0,0702	2,3417	3,00	0,010817	0,000688	0,011505	15,72	0,06360	0,94020	0,05980	203,5
8	2,3152	0,0716	2,3868	3,00	0,011025	0,000702	0,011727	15,71	0,06367	0,94014	0,05986	203,5
9	2,2103	0,0451	2,2554	2,00	0,010525	0,000442	0,010967	23,81	0,04200	0,95970	0,04030	205,7
10	2,0110	0,0410	2,0520	2,00	0,009576	0,000402	0,009978	23,82	0,04198	0,95971	0,04029	205,7

P_1 = poids de cryolithe (g)

P_2 = poids d'alumine (g)

P = poids de mélange = $P_1 + P_2$

n_1 = nombre de moles de cryolithe = $\frac{P_1}{210}$

n_2 = nombre de moles d'alumine = $\frac{P_2}{102}$

% = pourcentage en poids d'alumine

x_1 = fraction molaire de cryolithe = $\frac{n_1}{n_1 + n_2}$

x_2 = fraction molaire d'alumine = $1 - x_1$

M_m = masse molaire moyenne des mélanges = $\frac{P}{n_1 + n_2}$

TABLEAU XIII

ETAT SOLIDE

%	n° de la mesure	n° de la capsule	temp. °C	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_2}$
0	16	0	997	73 300	73 300	
0	17°	0	971	63 800	63 800	
0	18°	0	918	61 100	61 100	
0	19°	0	862	56 000	56 000	
0	20°	0	758	48 700	48 700	
0	21°	0	731	47 300	47 300	
0	22°	0	786	50 600	50 600	
1	43	3	988	72 000	73 500	3 530 000
1	44	3	958	64 100	65 400	3 140 000
1	45	3	937	61 600	62 900	3 020 000
1	46	3	889	57 200	58 400	2 800 000
1	47	3	824	52 300	53 400	2 560 000
1	48	3	860,5	55 700	56 900	2 730 000
1	49	3	840,5	53 700	54 900	2 630 000
1	50	3	915	59 500	60 700	2 910 000
1	51	3	808,5	50 800	51 800	2 490 000
1	52	3	792	50 500	51 500	2 470 000
1	53	3	770	49 300	50 400	2 420 000
1	54	3	746	47 700	48 700	2 340 000
1	55	3	727,5	45 500	46 500	2 230 000
1	56	3	714	45 100	46 100	2 210 000
1	57	3	976,5	72 200	73 700	3 540 000
2	152	9	994,5	86 100	89 700	2 140 000
2	153	9	960	68 800	71 600	1 710 000
2	154	9	941	61 500	64 100	1 530 000
2	155	9	858	54 300	56 500	1 340 000
2	156	9	797	50 200	52 400	1 250 000
2	157	9	750	47 100	49 100	1 170 000
3	137	7	963	70 800	75 300	1 180 000
3	138	7	952	69 500	74 000	1 160 000
3	139	8	917	58 400	62 100	976 000
3	140	8	901,5	57 700	61 400	964 000
3	141	8	879	55 900	59 400	933 000
3	142	8	857	53 900	57 300	900 000
3	143	8	834	51 800	55 100	866 000
3	144	8	815	51 000	54 200	852 000
3	145	8	795	49 600	52 800	829 000
3	146	8	772	47 500	50 500	793 000
3	147	8	757	46 700	49 700	781 000
3	148	8	736	45 700	48 600	764 000
3	149	8	712	43 700	46 500	731 000
3	150	8	697	42 600	45 300	711 000

%	n° de la mesure	n° de la capsule	temp.°C	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_2}$
4	62	4	961,5	74 100	80 400	938 000
4	63	4	935,5	59 700	64 800	756 000
4	64	4	900	55 600	60 400	704 000
4	65	4	884	54 700	59 400	692 000
4	66	4	829	51 200	55 600	649 000
4	67	4	820	50 700	55 100	642 000
4	68	4	793	48 600	52 700	615 000
4	69	4	778,5	47 300	51 300	598 000
4	70	4	755,5	46 400	50 400	587 000
4	71	4	698	41 600	45 200	526 000
4	72	4	729	45 100	49 000	571 000
4	73	4	692,4	41 700	45 300	528 000
4	74	4	859	52 800	57 400	669 000
4	79	4	921	58 100	63 100	735 000
4	80	4	838	51 900	56 300	657 000
4	81	4	801	49 800	54 100	631 000
4	82	4	747	45 200	49 100	573 000
4	83	4	716	43 800	47 600	555 000
4	84	4	910	58 200	63 200	737 000
4	86	4	871,5	54 100	58 800	685 000
6	32	2	959	59 500	67 400	512 000
6	33	2	913	57 400	65 000	494 000
6	34	2	872	52 400	59 300	451 000
6	35	2	815	49 800	56 400	429 000
6	36	2	768,5	46 500	52 700	401 000
6	37	2	733	43 700	49 500	377 000
6	91	5	977	87 400	98 900	752 000
6	93	5	927,5	61 400	69 500	529 000
6	94	5	903	51 600	63 400	482 000
6	95	5	967,5	82 200	93 000	708 000
6	96	5	879	54 000	61 100	465 000
6	97	5	960	75 500	85 400	650 000
6	98	5	866	52 500	59 400	452 000
6	99	5	854	51 600	58 400	444 000
6	100	5	810	49 200	55 700	424 000
6	101	5	836	51 000	57 700	439 000
6	102	5	793	48 000	54 300	413 000
6	103	5	775	46 200	52 300	398 000
6	104	5	750	44 900	50 800	387 000
6	105	5	713	42 100	47 600	362 000
6	106	5	695	41 700	47 200	359 000
6	107	5	700	41 600	47 100	358 000

%	n° de la mesure	n° de la capsule	temp.°C	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_2}$
8	113	6	963,5	84 300	99 400	555 000
8	114	6	904	55 600	65 500	366 000
8	115	6	852	50 500	59 500	332 000
8	116	6	799	47 400	55 900	312 000
8	117	6	746	43 200	50 900	284 000
8	118	6	705	41 900	49 400	276 000
8	120	6	942	68 300	80 500	450 000
8	121	6	920	57 500	67 800	378 000
8	122	6	872	51 700	61 000	341 000
8	123	6	822	48 900	57 600	322 000
8	124	6	771	45 600	53 800	300 000
8	125	6	721	42 200	49 800	278 000
8	126	6	881	52 100	61 400	343 000
8	127	6	955	74 100	87 400	488 000
8	129	6	929	57 000	67 300	376 000
8	130	6	889	54 500	64 300	359 000
8	131	6	972	84 700	99 900	558 000
8	132	6	941	69 200	81 600	456 000
10	4	1	950	76 600	94 200	412 000
10	6	1	917	52 800	64 900	284 000
10	7	1	895	51 900	63 800	279 000
10	8	1	869	50 700	62 200	272 000
10	9	1	806	47 400	58 300	255 000
10	10	1	728	42 700	52 500	230 000
10	11	1	850	49 900	61 300	268 000
10	12	1	764	45 000	55 300	242 000
10	13	1	726	42 700	52 500	230 000
10	14	1	754	42 900	52 800	231 000
10	15	1	825	48 700	59 900	262 000
10	16	1	789	45 000	55 300	242 000
10	17	1	878	51 000	62 700	274 000
10	24	1	955	76 000	93 400	408 000
10	25	1	945	71 200	87 500	383 000
10	26	1	955	76 900	94 500	413 000
10	27	1	896	52 100	64 000	280 000
10	28	1	898	52 000	63 900	279 000
10	29	1	941	56 100	68 900	301 000

TABLEAU XIV

ETAT LIQUIDE

%	n° de la mesure	n° de la capsule	température °C	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_2}$
0	10	0	1062	98 000	98 000	
0	11 ^o	0	1057	97 900	97 900	
0	12 ^o	0	1044	97 200	97 200	
0	13 ^o	0	1042	96 300	96 300	
0	14 ^o	0	1031	94 700	94 700	
0	15 ^o	0	1010	93 500	93 500	
0	23 ^o	0	1051	96 900	96 900	
0	24 ^o	0	1030	94 900	94 900	
0	25 ^o	0	1038	95 500	95 500	
0	26 ^o	0	1029	95 400	95 400	
1	39	3	1063	98 400	100 400	4 820 000
1	40	3	1043	97 100	99 200	4 760 000
1	41	3	1022	94 700	97 400	4 640 000
1	42	3	1008	93 500	95 500	4 580 000
2	151	9	1015	94 200	98 100	2 340 000
2	158	10	1034	95 900	99 900	2 390 000
3	133	7	1058	98 500	104 700	1 650 000
3	134	7	1032	95 300	101 300	1 590 000
3	135	7	1016,5	94 600	100 600	1 580 000
3	136	7	1001	92 700	98 500	1 550 000
4	58	4	1036	96 300	104 500	1 220 000
4	59	4	1011	93 300	101 300	1 180 000
4	60	4	1002	92 200	100 100	1 170 000
4	61	4	982,5	86 100	93 400	1 090 000
4	75	4	1050	96 400	104 600	1 220 000
4	76	4	1062	98 000	106 300	1 240 000
4	77	4	1075,5	99 300	107 800	1 260 000
4	78	4	1053	96 600	104 900	1 220 000
4	86	4	1025	94 200	102 300	1 190 000

%	n° de la mesure	n° de la capsule	temp. °C	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$	$\frac{H_T - H_{298}}{n_2}$
6	30	2	1068	96 100	108 700	827 000
6	31	2	1046	94 300	106 700	812 000
6	38	2	1037	93 700	106 000	807 000
6	87	5	1031,5	92 500	104 700	796 000
6	88	5	1007	90 800	102 800	782 000
6	89	5	998	89 800	101 600	773 000
6	90	5	985	88 500	100 100	762 000
6	92	5	1016,5	91 600	103 700	789 000
8	108	6	1064	93 600	110 300	617 000
8	109	6	1044	93 000	109 600	612 000
8	110	6	1027	91 300	107 600	601 000
8	111	6	1002	89 400	105 400	589 000
8	112	6	980	87 300	102 900	575 000
8	119	6	1074	95 700	112 900	631 000
8	128	6	994	87 800	103 500	578 000
10	1	1	1039	91 800	112 800	493 000
10	2	1	1017	89 500	110 000	481 000
10	3	1	977	85 800	105 400	461 000
10	5	1	990	86 600	106 500	466 000
10	18	1	1048	92 800	114 100	499 000
10	19	1	1044	91 700	112 700	493 000
10	20	1	1027	90 300	110 900	485 000
10	21	1	1006	88 300	108 400	474 000
10	22	1	985	86 600	106 500	465 000
10	23	1	965	84 600	104 000	455 000

CHAPITRE VII

LES COURBES D'ENTHALPIE RAMENEE A UNE MOLE DE MELANGE

L'intérêt du tracé des courbes d'enthalpie ramenée à une mole de mélange a été exposé dans la première partie. Il s'agit de vérifier la sensibilité de la méthode, et d'en déterminer la précision.

La figure 6 est relative aux mélanges solides. Les droites tracées en trait plein sont celles calculées par la relation d'additivité (rappel de la figure 2). On ne constate ainsi, pour chacune des compositions étudiées, qu'une faible dispersion des points, répartis autour des droites calculées.

La figure 7 concerne les mélanges liquides. Les courbes sont tracées à la même échelle que celles de la figure précédente. Les droites calculées par la relation d'additivité (fig. 2) sont en trait plein, et les droites résultant de l'interpolation des points expérimentaux en pointillé. Il apparaît que ces points expérimentaux sont encore très peu dispersés de part et d'autre des droites interpolées, mais ces droites interpolées sont maintenant très distinctes des droites additives, et d'autant plus éloignées de ces dernières que la teneur en alumine des mélanges est plus élevée. On observe de plus que les droites expérimentales sont pratiquement parallèles entre elles, comme aux droites additives, ce qui indique d'ores et déjà que la variation de l'enthalpie de dissolution avec la température est très faible, et que la présente méthode n'est plus assez sensible pour la déterminer.

La figure 8 est la coupe verticale, pour la température de 1010 °C, de la figure 7. La courbe supérieure est celle des valeurs expérimentales, et la courbe inférieure celle des valeurs calculées par la relation d'additivité. La différence entre les ordonnées des deux courbes donne directement, pour chaque concentration d'alumine

exprimée en poids % sur l'échelle des abscisses, l'enthalpie ΔH_m de formation d'une mole de mélange. La courbe de cette différence, en fonction du poids % d'alumine, est tracée sur la figure 9.

Ces résultats confirment que la calorimétrie à chute est une méthode suffisamment sensible pour le but ici recherché. L'erreur relative sur la détermination de l'enthalpie intégrale de dissolution est inférieure à 5 %, pour une teneur finale en alumine comprise entre 5 et 10 % en poids. Cette erreur augmente lorsque la concentration d'alumine diminue, mais reste inférieure à 25 %, même pour 1 % en poids d'alumine.

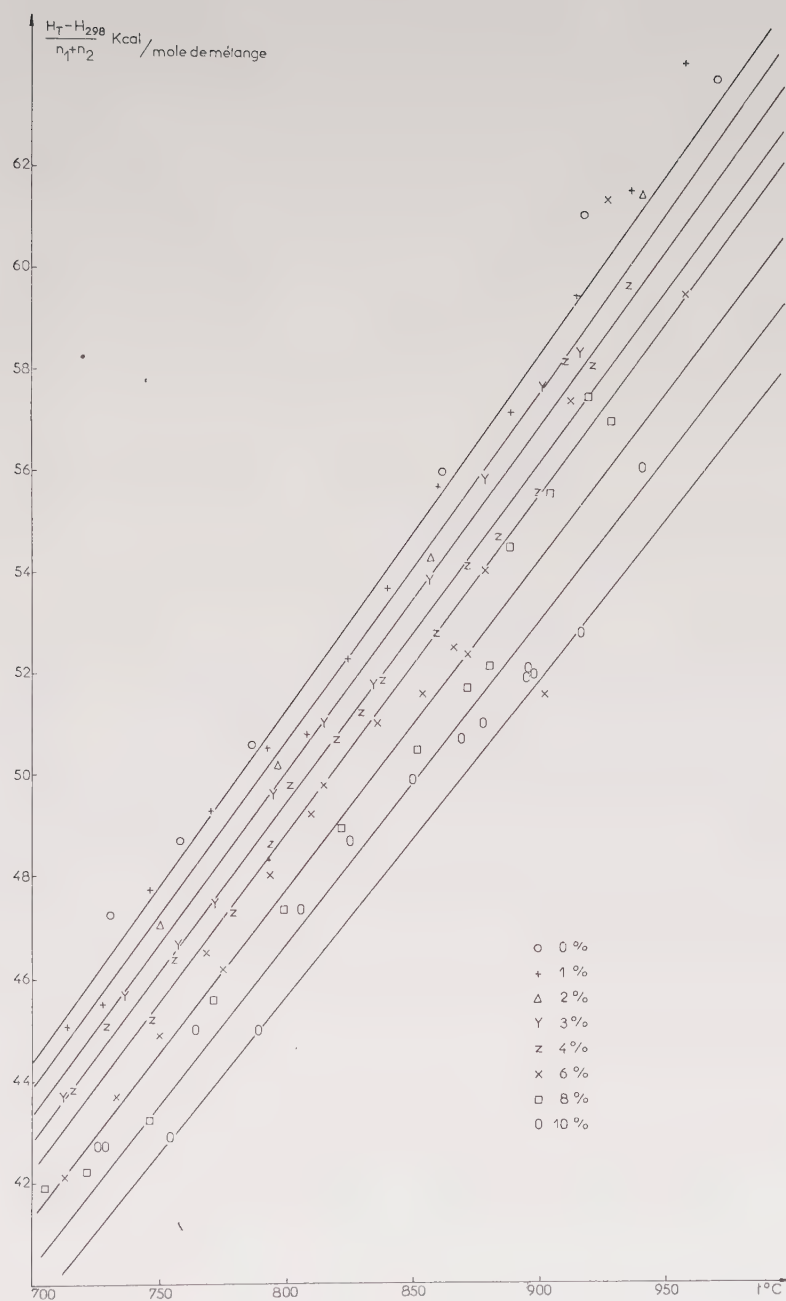


Figure 6. — Mélanges solides. Courbes des enthalpies par mole de mélange en fonction de la température

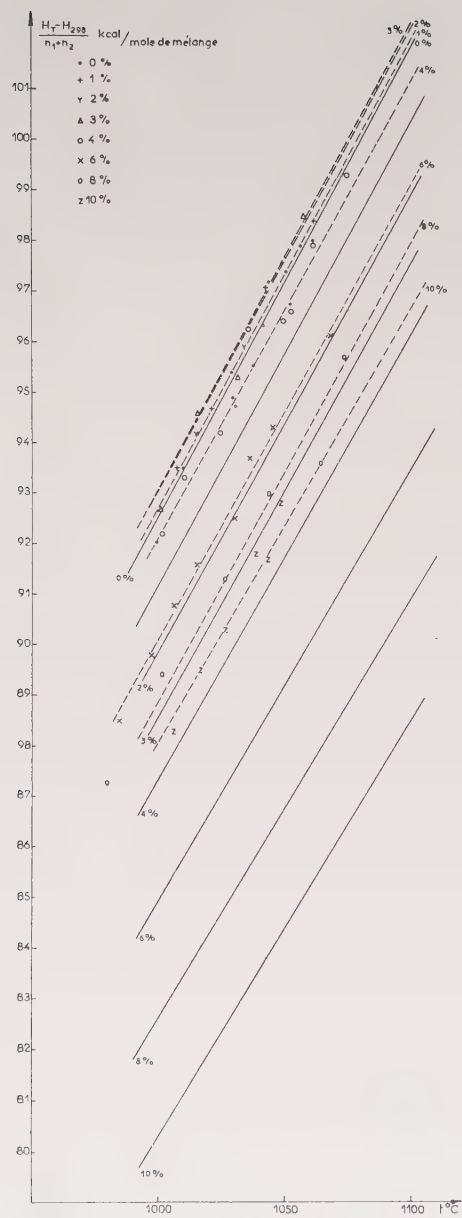


Figure 7. — Mélanges liquides. Courbes des enthalpies par mole de mélange en fonction de la température

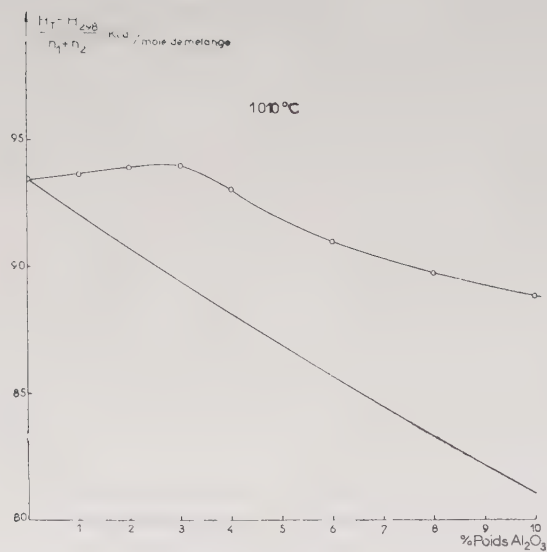


Figure 8. — Courbes des enthalpies par mole de mélange à 1010°C en fonction du pourcentage en poids d'alumine

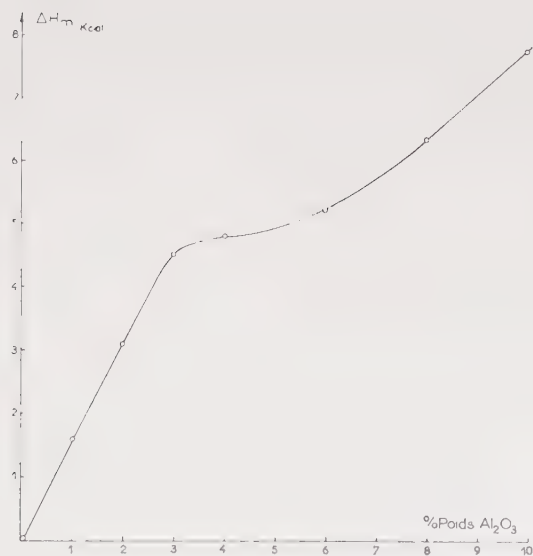


Figure 9. — Enthalpie de formation d'une mole de mélange liquide en fonction de la teneur finale en alumine

CHAPITRE VIII

LES COURBES D'ENTHALPIE RAMENEE A UNE MOLE DE CRYOLITHE

Les courbes d'enthalpie ramenée à une mole de cryolithe ne révèlent, elles aussi, qu'une dispersion faible des points expérimentaux, aussi bien pour l'état solide (figure 10) que pour l'état liquide (figure 11).

Pour l'état solide, les courbes interpolées à partir des points expérimentaux coïncident pratiquement avec les droites calculées par la relation d'additivité. On remarque, pour les mélanges riches en alumine, la rapide croissance vers 960 °C, qui caractérise la fusion du mélange eutectique.

Pour l'état liquide, par contre, les courbes interpolées à partir des points expérimentaux, d'ailleurs linéaires, sont systématiquement distinctes des droites additives, et les considérations du chapitre précédent confirment que ces écarts sont significatifs.

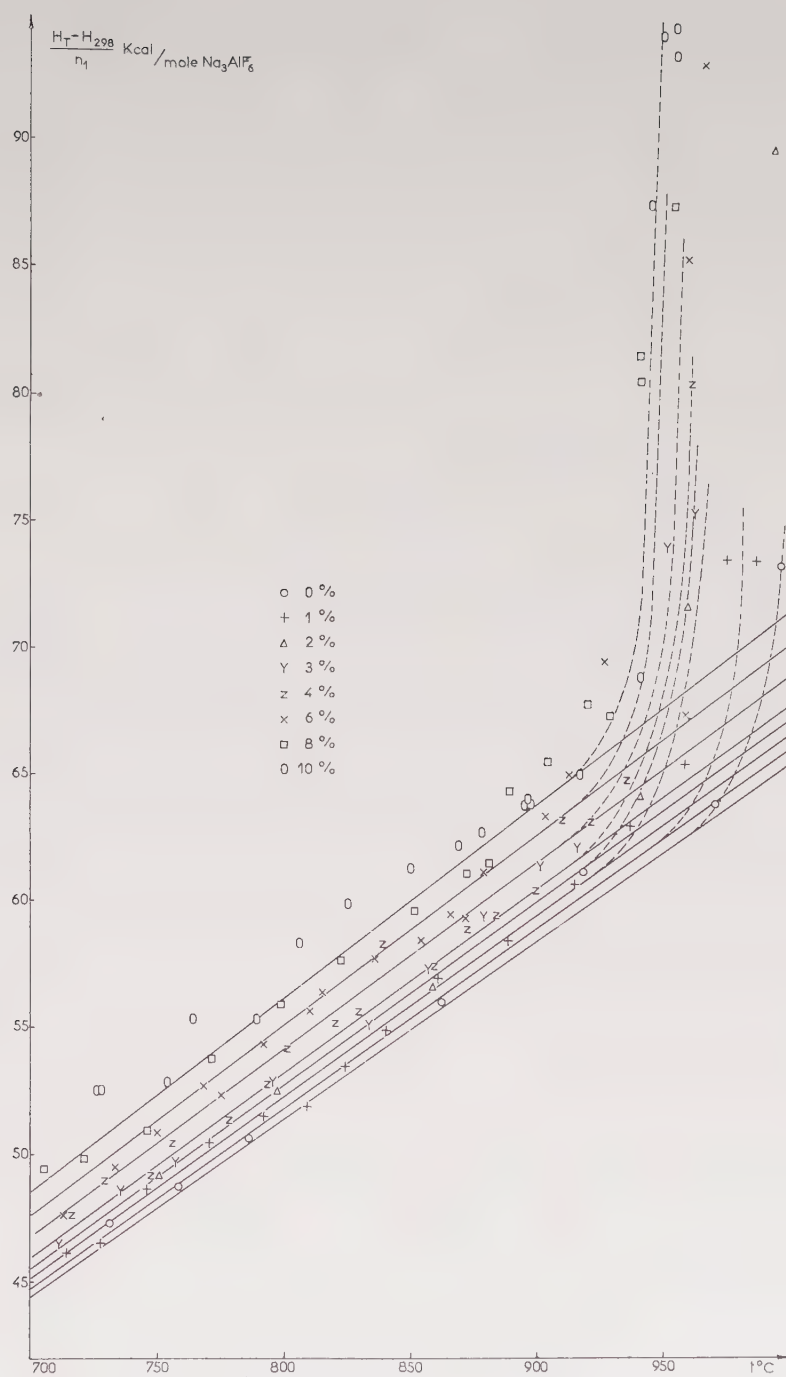


Figure 10. — Courbes des enthalpies par mole de cryolithe en fonction de la température pour des mélanges solides.

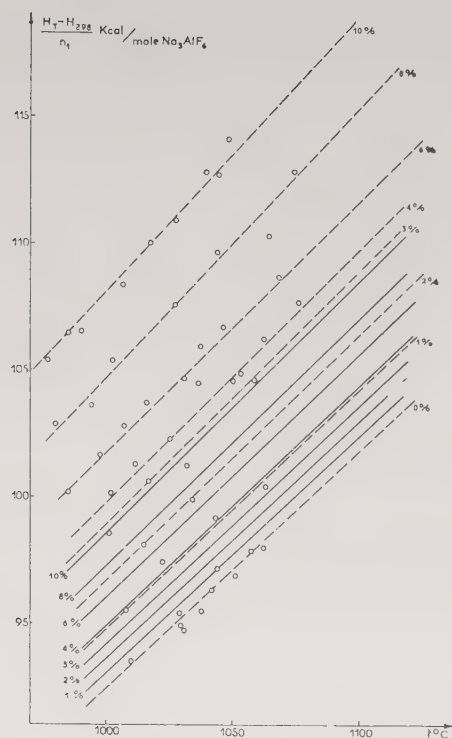


Fig. 11. — Courbes des enthalpies liquides par mole de cryolithe en fonction de la température pour des mélanges liquides

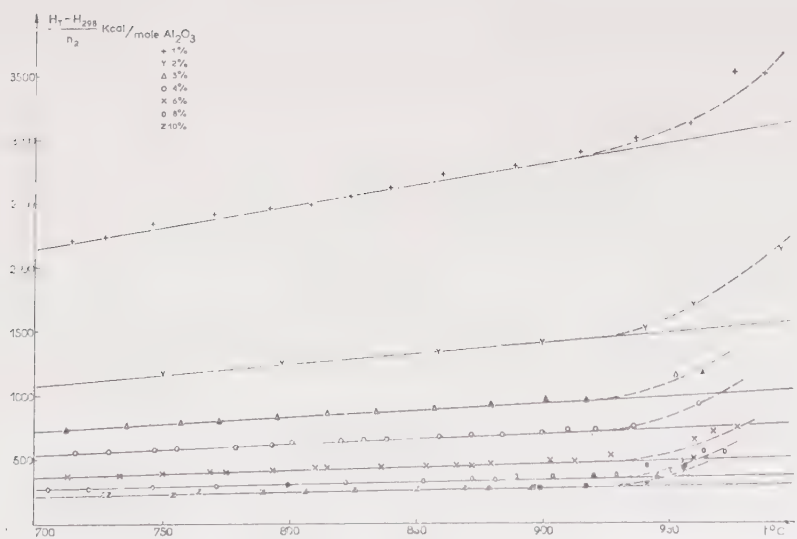


Fig. 12. — Courbes des enthalpies par mole d'alumine en fonction de la température pour des mélanges solides

CHAPITRE IX

LES COURBES D'ENTHALPIE RAMENEE A UNE MOLE D'ALUMINE

Les courbes d'enthalpie ramenée à une mole d'alumine, pour l'état solide et pour l'état liquide, constituent les figures 12 et 13.

Pour l'état solide (figure 12), les points expérimentaux s'alignent exactement, pour chacune des compositions, sur la droite calculée par la relation d'additivité (chapitre II), tandis que pour l'état liquide (figure 13), les écarts entre les droites interpolées et les droites additives sont importants, et d'autant plus, d'ailleurs, que la teneur en alumine est plus faible. Nous savons, par les chapitres précédents, que ces écarts sont significatifs.

Au-dessus du point de liquidus, et pour une température et une composition données, la différence entre l'ordonnée de la courbe interpolée et celle de la courbe additive donne directement l'enthalpie de dissolution d'une mole d'alumine dans une quantité de cryolithe pure fondue calculable à partir du poids % d'alumine dissoute. C'est une enthalpie intégrale de dissolution.

Il a été précédemment remarqué que la variation avec la température de cette enthalpie de dissolution est négligeable. Cela est confirmé par le tracé actuel, puisque toutes les droites obtenues sont encore parallèles entre elles et aux droites additives.

Finalement, le résultat est le suivant (figure 14): Jusqu'à une teneur finale en alumine de 3 %, l'enthalpie intégrale de dissolution d'une mole d'alumine est constante et égale à 77 kcal/mole. Puis elle diminue pour redevenir constante et égale à 44 kcal/mole à partir de 6 %.

On remarque enfin que les valeurs de G.SARAZIN (15) et celles déductibles des résultats de C.NICOLLIN (14), qui diffèrent d'un facteur 2 à 3, se situent de part et d'autre de notre courbe, les premières en dessous, et les secondes au-dessus (tableau 7). Les valeurs de G.SARAZIN sont beaucoup plus proches des nôtres que celles de C.NICOLLIN.

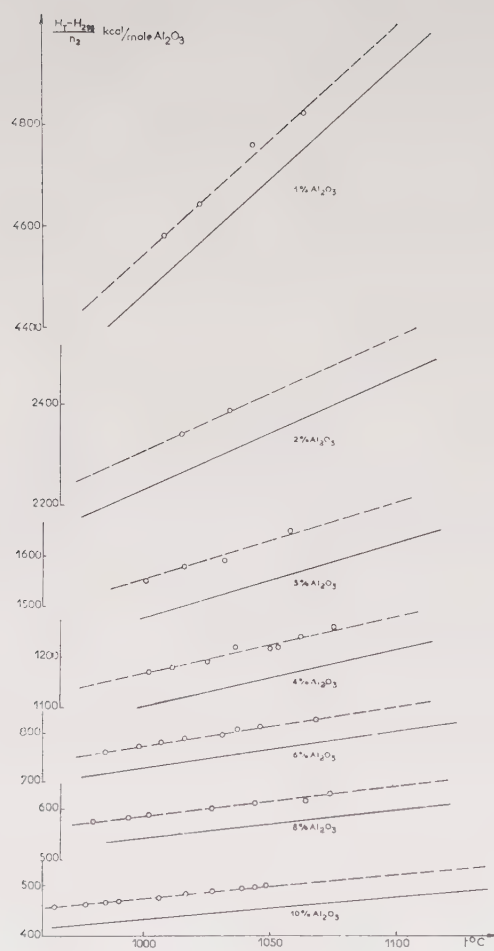


Figure 13. — Courbes des enthalpies par mole d'alumine en fonction de la température pour des mélanges liquides

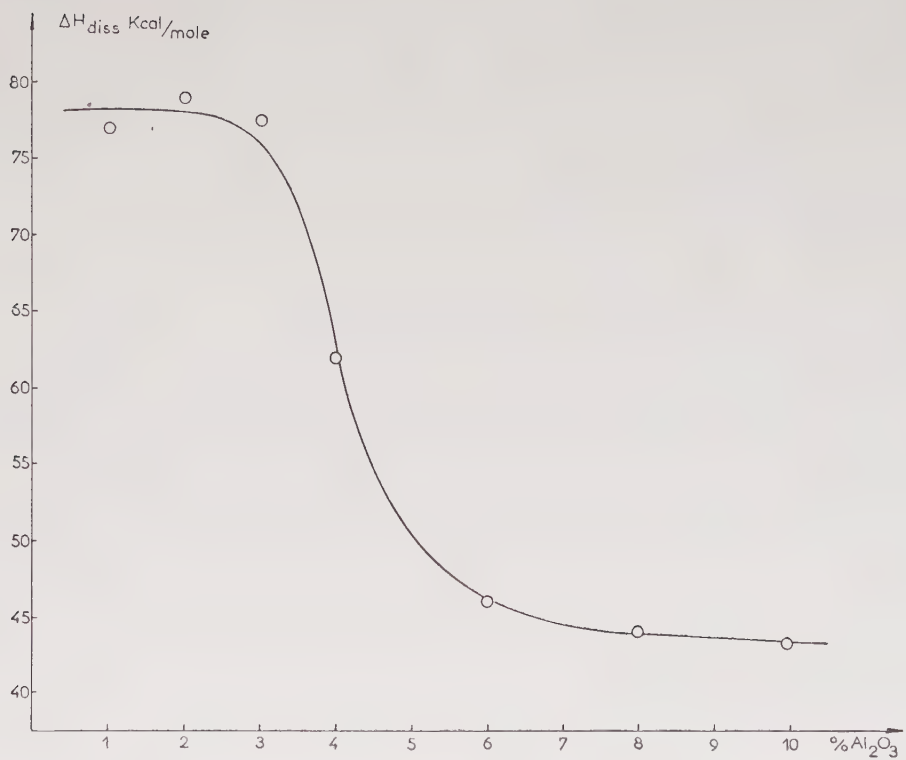


Figure 14. — Courbe d'enthalpie intégrale de dissolution de l'alumine en fonction du pourcentage en poids d'alumine

CHAPITRE X

VERIFICATION EXPERIMENTALE DE L'ABSENCE D'ERREUR PAR SUITE DE LA TREMPE DES MELANGES

La discussion du chapitre I a montré la nécessité de vérifier expérimentalement que l'état énergétique d'un mélange trempé à partir de l'état liquide est le même que celui du même mélange refroidi lentement.

Une différence pourrait être due, en effet, à la persistance d'une solubilité à l'état solide dans le cas du mélange trempé, (ce que tendent à montrer les diagrammes de diffraction X (20, 22)), tandis que l'absence de cette solubilité par suite d'un refroidissement lent est prouvée par la détermination du diagramme d'équilibre (11). Il en résulte que la solution solide, si elle existe, ne peut être de toute façon qu'une phase métastable, et la séparation des deux phases ne peut pas manquer de se produire au cours d'un lent réchauffage. D'ailleurs, il a été prouvé expérimentalement, toujours par diffraction X (20), que la phase alumine α réapparaît par recuit à 775 °C.

L'analyse enthalpique différentielle était par conséquent la méthode toute indiquée pour étudier la variation d'énergie correspondant à la séparation de la phase alumine α à partir d'un mélange trempé. A cet effet, un mélange à 8 % en poids d'alumine a été fondu en capsule de platine, et cette capsule a été ensuite scellée. Ses caractéristiques sont les suivantes :

poids de platine	:	10,7851 g
poids de cryolithe	:	2,2173 g
poids d'alumine	:	0,1928 g
nombre de moles de cryolithe	:	0,010558
nombre de moles d'alumine	:	0,001890
nombre de moles de mélange	:	0,012448

Dans un premier temps, la capsule a été portée à 1040°C, puis trempée par chute dans le liquide calorimétrique, autrement dit elle a subi le même traitement thermique que si elle avait fait l'objet d'une détermination par calorimétrie à chute. Après enregistrement du diagramme d'analyse enthalpique différentielle (voir ci-dessous), elle se trouve portée à 850 °C environ. Nous l'avons alors laissée se refroidir lentement, à raison de 0,6°C par minute, jusqu'à la température ambiante. Le diagramme d'analyse enthalpique différentielle a été alors à nouveau relevé.

L'appareillage d'analyse enthalpique différentielle utilisé est celui décrit par M. RICHARD (31). Le moufle de chauffage contient un écran constitué par un tube cylindrique coaxial en acier réfractaire. Son rôle est à la fois d'assurer une bonne homogénéisation de la température, et de former un écran électrostatique. Le chauffage du four est programmé à l'aide de sondes thermo-résistantes logées entre le tube chauffant et l'écran. Le bloc calorimétrique est lui-même en acier réfractaire. Trois logements y sont aménagés, deux pour les cellules de mesure, le troisième pour le couple thermo électrique en platine - platine rhodié, servant au contrôle précis de la température. Les cellules de mesure sont deux tubes d'alumine de 80 mm de longueur, de 11 mm de diamètre, et de 0,5 mm d'épaisseur. Elles sont reliées par la barette d'alumine servant de support aux couples différentiels, eux-mêmes en platine - platine rhodié. Enfin, dans chacun des deux tubes de mesure a été disposé un tube de platine de 0,3 mm d'épaisseur, fermé à une extrémité. L'intégration du flux thermique est ainsi améliorée. La capsule scellée de platine contenant le mélange étudié était disposée à mi-hauteur dans un de ces tubes, et noyée dans de l'alumine. Dans le second tube était enfin placé l'échantillon témoin, composé d'une masse de platine égale à celle de la capsule scellée (10,7851 g) et une masse d'alumine supplémentaire, calculée de telle façon que les capacités calorifiques totales des deux compartiments soient égales.

L'enregistrement de la courbe différentielle est effectué depuis la température ambiante jusqu'à 800 °C, à l'aide d'un galvanomètre enregistreur SEFRAM. Le programme de température est tel qu'il évite

des variations brutales de la puissance de chauffage du four. Les détails du montage utilisé à cette fin sont décrits en (31).

Les deux courbes obtenues, pour le mélange à 8 % d'alumine étudié, d'abord trempé, puis chauffé à 850 °C, et refroidi lentement, sont reproduites sur le schéma a. Elles sont superposées, sauf au voisinage de 700 °C. Le pic observé à 572 °C correspond à la transformation allotropique bien connue α , β de la cryolithe, dont l'enthalpie a été déterminée par calorimétrie à chute, par O'BRIEN et K.K.KELLEY (8). Cette enthalpie est de 2,16 kcal/mole. Un autre effet calorimétrique endothermique, mais beaucoup plus faible, est observé à 700 °C, et aussi bien pour le mélange trempé que pour le mélange non trempé. Il ne semble pas que cette transformation à 700 °C ait déjà été observée.

Nous n'avons pas fait un nombre d'essais suffisant pour pouvoir déterminer avec précision l'enthalpie correspondant à l'aire des pics, la difficulté résidant dans la détermination précise de la ligne de base. Toutefois, nous pouvons déduire avec précision l'écart entre les deux courbes au voisinage de 700 °C. Nous référant pour cela à la courbe d'étalonnage de l'appareil, obtenue par apport d'une quantité d'énergie électrique connue à l'aide d'une résistance électrique disposée dans une des deux cellules de mesure (31), il apparaît que la surface comprise entre les deux courbes au voisinage de 700 °C correspond à 1,8 calorie, soit 0,950 kcal/mole d'alumine.

Par ailleurs, la surface du grand pic au voisinage de 572 °C correspond à 22 calories, soit 2,09 kcal/mole de cryolithe. Cette valeur est très voisine de celle obtenue par O'BRIEN et K.K.KELLEY par calorimétrie à chute pour la transformation allotropique α , β de la cryolithe (2,16 kcal/mole).

En conclusion, l'effet énergétique d'une dissolution éventuelle de l'alumine dans la cryolithe à l'état solide serait inférieure à 0,950 kcal/mole d'alumine, Cela ne représente que 2 % du bilan énergétique correspondant à l'énergie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue. Nous pouvons négliger cette erreur dans le cadre du présent travail.

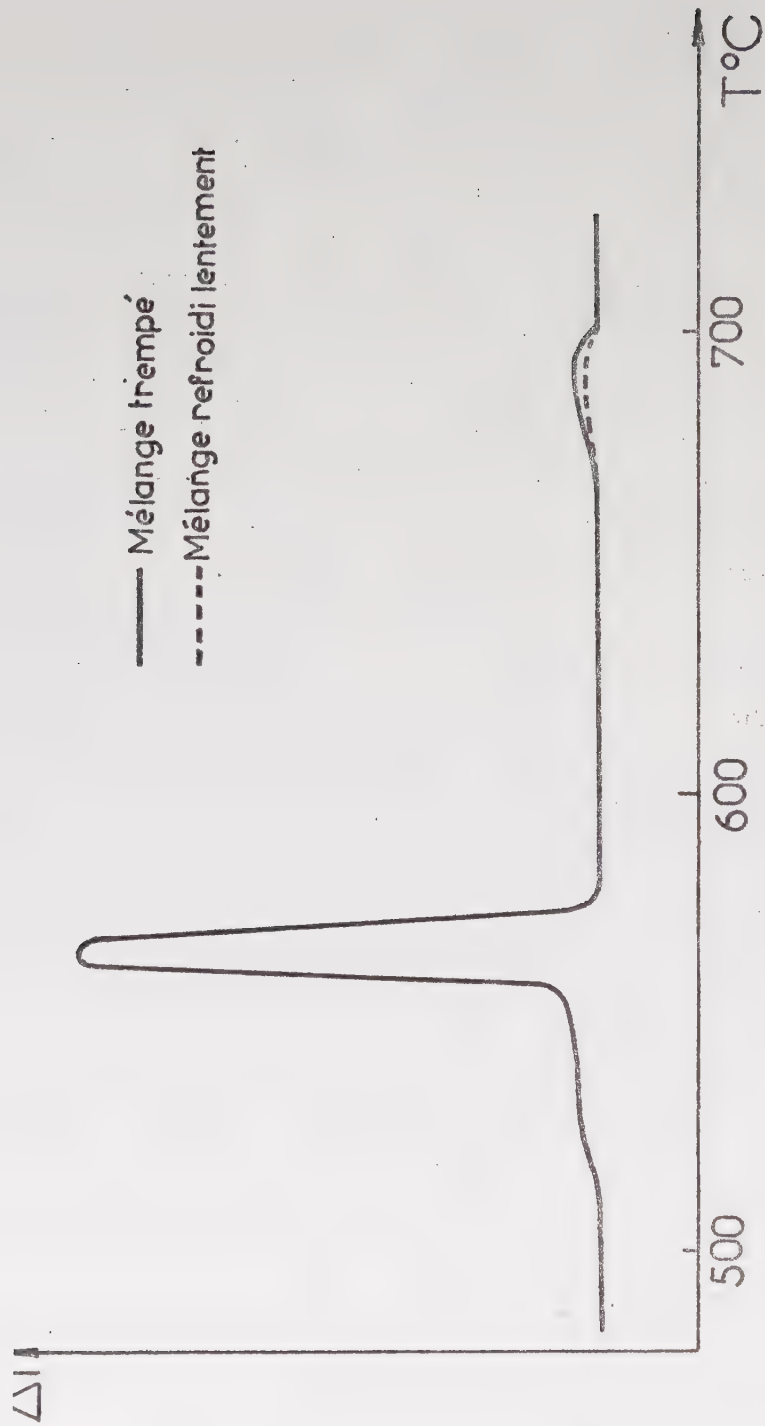


Schéma a

TROISIEME PARTIE

=====

ETUDE ET INTERPRETATION DES RESULTATS

CHAPITRE XI

INTRODUCTION

Il ressort tout d'abord de l'examen des données expérimentales précédentes que ces dernières sont suffisamment complètes et précises pour permettre le calcul des quantités d'énergie absorbées par la dissolution de l'alumine dans un bain de cryolithe pure (figure 14), ou dans un bain de cryolithe contenant déjà une quantité donnée d'alumine. A cet effet, la dissolution de l'alumine sera considérée comme s'effectuant isothermiquement, ce qui suppose simplement, tant sur le plan thermodynamique que sur le plan pratique, qu'après la dissolution la température du bain a été ramenée à sa valeur initiale en compensant l'abaissement de température dû à l'endothermicité de la dissolution, par un apport convenable d'énergie.

Mais au fait que la courbe d'enthalpie de dissolution intégrale de l'alumine (figure 14) présente deux paliers distincts, l'un en dessous de 3 % d'alumine, l'autre au-dessus de 6 %, doit correspondre, entre 3 et 6 % d'alumine, une transformation de l'état moléculaire de ce soluté. Or, les études cryométriques ont déjà montré qu'en solution dans la cryolithe fondue, le comportement de l'alumine est différent de celui des autres oxydes.

Le second objectif de la présente discussion sera par conséquent d'essayer d'apporter une contribution visant à compléter les données thermodynamiques relatives à la dissolution de l'alumine. Les nouveaux éléments d'information ainsi obtenus devront permettre de préciser peu à peu la structure des solutions, la connaissance de cette structure étant, tout compte fait, un but essentiel à atteindre, puisqu'elle constitue un élément prépondérant pour la détermination du mécanisme de l'électrolyse.

CHAPITRE XII

CALCUL DES QUANTITES DE CHALEUR ABSORBEES PAR LA DISSOLUTION DE L'ALUMINE DANS UN BAIN DE CRYOLITHE CONTENANT DEJA UN POURCEN - TAGE EN POIDS DONNE D'ALUMINE

Ce calcul peut être directement effectué en se basant sur la remarque suivante. Si la teneur en alumine d'un bain d'électrolyse varie continuellement par suite de la décomposition électrolytique, la masse de cryolithe que contient la cuve reste par contre constante, si on néglige les faibles pertes dues à l'évaporation. Il apparaît ainsi que ce sont les courbes d'enthalpie de la solution ramenées à une même masse de cryolithe, en l'occurrence les courbes $\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$ de la figure 11 qui donnent directement le résultat.

Se plaçant par exemple à la température de 1010 °C, on obtient, en fonction du poids % d'alumine dissoute (coupe verticale de la figure 11) la courbe de la figure 15. Cette coupe indique que lorsque la teneur en alumine passe de 3 à 6 % en poids, la variation d'enthalpie par mole de cryolithe est de 2,9 kcal, et, en ramenant à une tonne de cryolithe, 14 000 kcal. Si, par contre, la teneur en alumine varie de 1,5 à 7,5 % d'alumine, la variation d'enthalpie par mole de cryolithe est 8,0 kcal, soit, pour une tonne de cryolithe, 38 000 kcal, valeur très supérieure au double de la précédente.

Il est donc certain qu'on aura tout intérêt, si l'on veut économiser l'énergie de dissolution de l'alumine, à ne jamais laisser descendre le pourcentage d'alumine dans la cryolithe en dessous de 3 % et, de même, au moment de l'alimentation, de ne pas le laisser dépasser 6 %.

Il est facile, à partir de ces résultats, de calculer l'enthalpie de dissolution correspondante, ramenée par exemple à 1 kg d'a-

lumine dissoute. En effet, dans une tonne de cryolithe à 3 % d'alumine, il y a 31 kg d'alumine, et dans une tonne de cryolithe à 6 % il y en a 64 kg. Ainsi, entre 3 et 6 % d'alumine, la dissolution des 33 kg d'alumine demande 14 000 kcal, soit (en moyenne) 425 kcal/kg ou 0,493 kWh/kg. De même, dans une tonne de cryolithe contenant 1,5 % d'alumine, il y a 15,2 kg d'alumine, et dans une tonne de cryolithe à 7,5 %, il y en a 81 kg. La dissolution des 65,8 kg d'alumine absorbe 38 000 kcal, soit (en moyenne) 580 kcal/kg d'alumine, ou 0,673 kWh/kg, valeur de 40 % environ plus élevée que la précédente.

Il faut enfin remarquer que, dans ce calcul, c'est l'enthalpie totale de la solution ramenée à l'unité de masse de cryolithe qui est utilisée. Les valeurs comprennent donc l'enthalpie de chauffage de l'alumine depuis la température ambiante jusqu'à la température du bain. Comme à 1000 °C, on a pour l'alumine :

$$\bar{H}^{\circ}_{2(1273)} - \bar{H}^{\circ}_{2(298)} = 25,7 \text{ kcal/mole}$$

soit 250 kcal/kg ou 0,290 kWh/kg, on obtient, en ce qui concerne l'énergie de dissolution elle-même, c'est à dire à l'exclusion du préchauffage de l'alumine :

a) entre 3 et 6 % d'alumine, 175 kcal/kg ou 0,203 kWh/kg

b) entre 1,5 et 7,5 % d'alumine, 330 kcal/kg ou 0,383 kWh/kg.

La valeur b est sensiblement double de la valeur a.

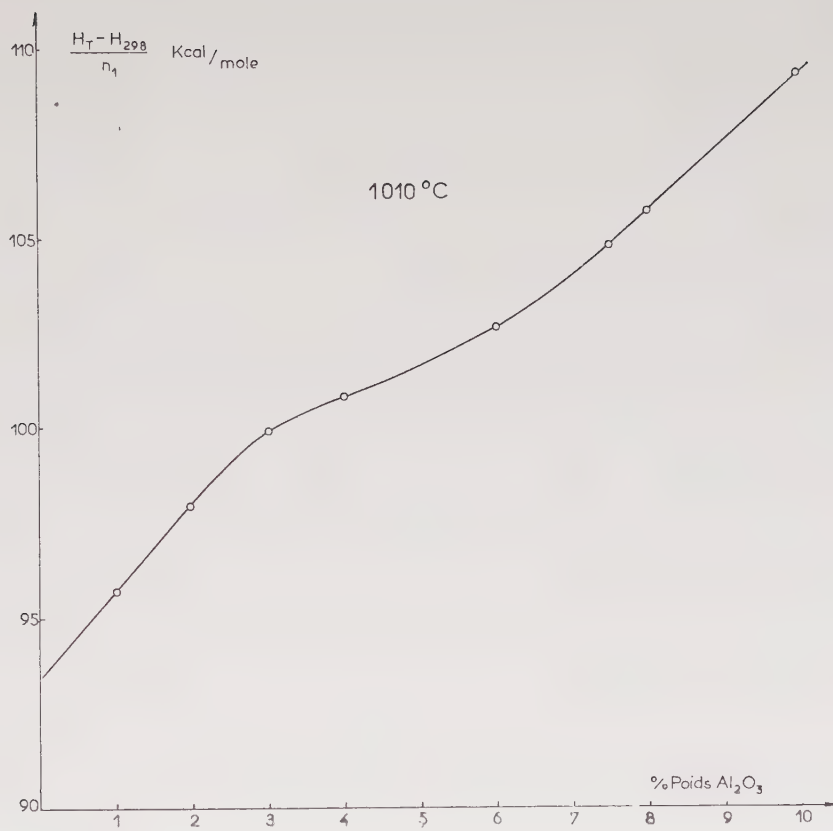


Figure 15. — Courbe des enthalpies par mole de cryolithe en fonction du pourcentage en poids d'alumine pour des mélanges à 1010° C.

CHAPITRE XIII

LES ENTHALPIES PARTIELLES MOLAIRES

Les résultats précédents peuvent être illustrés par la détermination, en fonction de la composition, des enthalpies partielles molaires de la cryolithe et de l'alumine. Cependant, la méthode étant la dérivation par voie graphique des courbes expérimentales faisant l'objet de la deuxième partie, les valeurs obtenues seront moins précises que celles d'enthalpie intégrale de dissolution par exemple (figure 14). Elles confirment néanmoins la distinction qu'il y a lieu de faire entre les trois domaines de composition suivants :

1 - domaine allant de 0 à 3 % d'alumine, dans lequel l'enthalpie partielle molaire de l'alumine est élevée, et voisine de 110 kcal/mole :

2 - domaine compris entre 6 et 10 % d'alumine, dans lequel l'enthalpie partielle molaire de l'alumine est réduite à 68 kcal/mole environ ;

3 - domaine intermédiaire, entre 3 et 6 % d'alumine, et dans lequel l'enthalpie partielle molaire de l'alumine a la valeur la plus basse, la moyenne étant de 40 kcal/mole.

La courbe d'enthalpie partielle molaire de l'alumine est établie selon le principe suivant. On sait que, par définition, l'enthalpie partielle molaire d'un composant d'une solution est la contribution d'une mole de ce composant à l'enthalpie totale de la solution. Désignant alors par η_1 et η_2 les enthalpies partielles molaires de la cryolithe et de l'alumine, $H_T - H_{298}$ représentant l'enthalpie totale de la solution, on a :

$$H_T - H_{298} = \eta_1 n_1 + \eta_2 n_2$$

n_1 et n_2 étant les nombres de moles de cryolithe et d'alumine qui composent le mélange. Ainsi η_2 sera la dérivée partielle de $H_T - H_{298}$ par rapport à n_2 , soit :

$$\eta_2 = \left(\frac{2(H_T - H_{298})}{n_2} \right) T_1 n_1$$

Pour déterminer η_2 , nous pouvons alors nous servir des courbes $\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$ en fonction du poids pour cent d'alumine, tracées sur la figure 15. Puisque les valeurs sont déjà ramenées au même nombre de moles de cryolithe, en l'occurrence $n_1 = 1$, il convient donc, à la température choisie, de porter les valeurs $\frac{H_T - H_{298}}{n_1}$ en fonction des valeurs $\frac{n_2}{n_1}$ du tableau XII. Ayant reconnu que la variation de η_2 avec la température est faible, nous nous plaçons à 1010 °C, et obtenons ainsi la figure 16. La correspondance entre les $\frac{n_2}{n_1}$ et les poids % d'alumine (tableau XII) est rappelée le long de la ligne des abscisses.

Cette courbe fait apparaître deux segments linéaires, l'un en dessous de 3 %, l'autre au-dessus de 6 % d'alumine, et les pentes de ces droites ont pour valeurs respectives :

$$\begin{array}{ll} \text{en dessous de 3 \% d'alumine} & \eta_2 = 110 \text{ kcal/mole} \\ \text{au-dessus de 6 \% d'alumine} & \eta_2 = 68 \text{ kcal/mole} \end{array}$$

Entre 3 et 6 %, la courbe passe par un point d'inflexion, mais qu'il apparaît impossible de localiser exactement à partir des valeurs expérimentales dont nous disposons. Il n'est par surcroît pas possible de préciser la courbe de variation de pente dans ce domaine. Entre 3 et 6 % d'alumine, nous ne pourrions donc obtenir qu'une valeur moyenne de η_2 , en interpolant les valeurs expérimentales par un segment de droite, et en mesurant la pente. On obtient ainsi :

$$\eta_2 = 40 \text{ kcal/mole}$$

Quelle que soit l'imprécision entre 3 et 6 %, la courbe fait apparaître nettement les trois domaines distincts de composition et le fait que c'est bien vers 4 ou 5 % en poids d'alumine que la valeur de η_2 est la plus faible.

Les trois niveaux d'enthalpie partielle molaire de l'alumine ainsi obtenus sont schématisés par la figure 17, en notant que ce



Figure 16. — Courbe des enthalpies par mole de cryolithe en fonction de la teneur en alumine pour des mélanges à 1010°C .

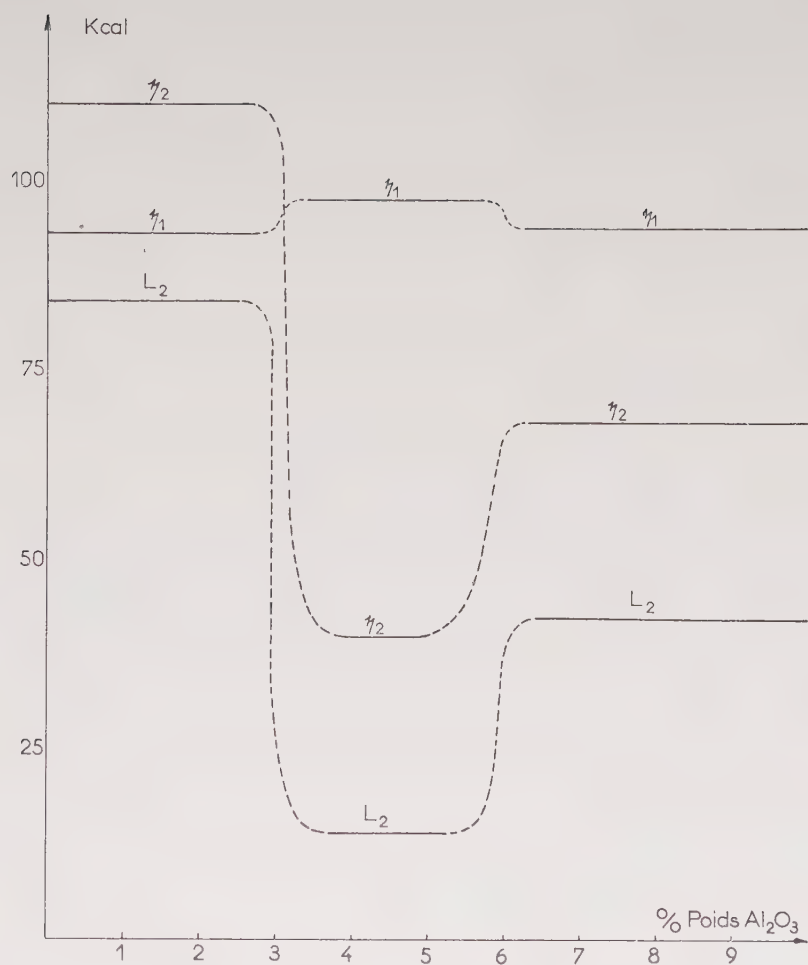


Figure 17. — Niveaux des enthalpies partielles molaires de la cryolithe et de l'alumine. Niveaux de l'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine

schéma n'a qu'une valeur qualitative entre 3 et 6 % d'alumine.

Le même procédé est en principe applicable pour la détermination de η_1 , mais les variations de pente de la courbe

$$\frac{H_T - H_{298}}{n_2} = f\left(\frac{n_1}{n_2}\right)$$

sont beaucoup plus faibles que celles de la courbe précédente, et les résultats sont finalement encore beaucoup moins précis que dans le cas de l'alumine. L'intégration de l'équation de DUHEM MARGULES n'est pas non plus envisageable, puisque les valeurs de η_2 que nous avons à notre disposition ne sont pas assez précises. Nous préférons effectuer un calcul direct, connaissant η_2 , à partir de l'équation

$$\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2} = \eta_1 x_1 + \eta_2 x_2$$

x_1 et x_2 étant les fractions molaires de cryolithe et d'alumine, et $\frac{H_T - H_{298}}{n_1 + n_2}$ l'enthalpie expérimentale ramenée à une mole de mélange, donnée par la figure 17.

Les trois niveaux de η_1 ainsi obtenus et qui correspondent à ceux de η_2 , sont schématisés aussi sur la figure 17. On constate que, contrairement à η_2 , et quelle que soit la concentration d'alumine, η_1 n'est jamais très différent de l'enthalpie molaire de la cryolithe pure.

Enfin, l'enthalpie partielle L_2 de dissolution de l'alumine, c'est à dire celle qui correspond à l'addition d'une mole d'alumine dans une quantité de solution suffisamment grande pour que la teneur en alumine ne varie que d'une quantité infinitésimale, peut être directement déduite de l'enthalpie partielle molaire en retranchant l'enthalpie molaire de l'alumine pure à la température choisie, soit ici 25,8 kcal/mole à 1010 °C. Les trois niveaux ainsi obtenus sont eux aussi schématisés sur la figure 17.

CHAPITRE XIV

APPORT DES RESULTATS PRECEDENTS DANS LA DISCUSSION RELATIVE A L'ETAT MOLECULAIRE DE L'ALUMINE DISSOUTE

Si la structure ionique de la cryolithe pure fondue peut être considérée comme connue, le schéma de dissociation de l'alumine ne l'est pas encore, bien que des données définitives soient acquises, telles que le nombre d'ions étrangers à ceux du solvant que donne la molécule en se dissociant. L'objet de ce chapitre sera de dégager les éléments qu'apportent les résultats précédents en vue de l'avancement de ce problème. Auparavant, nous en rappellerons l'état actuel.

Les grandes lignes de l'état actuel de la théorie de la structure ionique de l'alumine dissoute dans la cryolithe fondue ont été rappelées dans l'introduction. Il convient d'abord ici de la préciser.

I - DONNEES ACTUELLES SUR LA STRUCTURE DE LA CRYOLITHE PURE FONDUE ET DES SOLUTIONS DE CHLORURES ET D'OXYDES

On sait que la cryolithe pure doit d'abord être considérée comme entièrement dissociée selon le schéma



Puis les ions AlF_6^{3-} sont eux-mêmes partiellement dissociés selon la réaction équilibrée



M. ROLIN (4, 6) a confirmé que ce dernier schéma de dissociation est le seul compatible avec le diagramme binaire $\text{AlF}_3 - \text{NaF}$ au voisinage de son point indifférent. D'ailleurs, l'espèce chimique AlF_4Na a été reconnue dans les produits d'évaporation de la cryolithe (24, 29), et son diagramme de diffraction X a été enregistré (22, 23). La constante de l'équilibre et le coefficient de dissociation des ions AlF_6^{3-} , au point de fusion de la

cryolithe pure, sont respectivement :

$$K = 0,020$$

$$\text{et } \alpha = 0,204$$

On sait que la méthode cryométrique consiste à interpréter le liquidus d'un diagramme à l'aide de l'équation de SCHRÖDER VAN LAAR. Elle donne l'activité dans la phase liquide du solvant déposé en phase primaire, ici la cryolithe. Ces activités expérimentales sont alors comparées à celles que l'on peut calculer à partir d'une théorie thermodynamique des sels fondus, et, jusqu'ici, seule la théorie de TEMKIN est exploitable de ce point de vue.

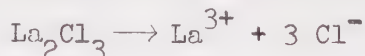
D'après cette théorie, l'activité de la cryolithe dans la solution liquide a pour expression

$$a_1 = X_{\text{AlF}_6^{3-}} \cdot X_{\text{Na}^+}^3$$

$X_{\text{AlF}_6^{3-}}$ et X_{Na^+} étant les fractions ioniques des deux ions, soit, pour la première, le rapport du nombre d'ions AlF_6^{3-} que contient la solution au nombre total d'anions, et la seconde répondant à une définition analogue.

Les courbes ainsi obtenues par M. ROLIN et M. BERNARD (4, 6) pour les solutions de chlorures ou d'oxydes dans la cryolithe fondue sont appelées par les figures 18 et 19.

Pour les chlorures, on pouvait a priori admettre qu'ils se dissocient complètement en ions simples. Par exemple, le schéma de la dissociation du chlorure de lanthane doit être :



Il se trouve que la courbe calculée par le produit de TEMKIN et la courbe expérimentale sont très voisines pour chacun des chlorures étudiés. Il est donc certain que le schéma de TEMKIN est un modèle valable pour étudier la validité d'un mécanisme d'ionisation. On peut même dire que les solutions de chlorures dans la cryolithe fondue sont idéales ou presque idéales, si on définit cette idéalité par le produit ionique de TEMKIN.

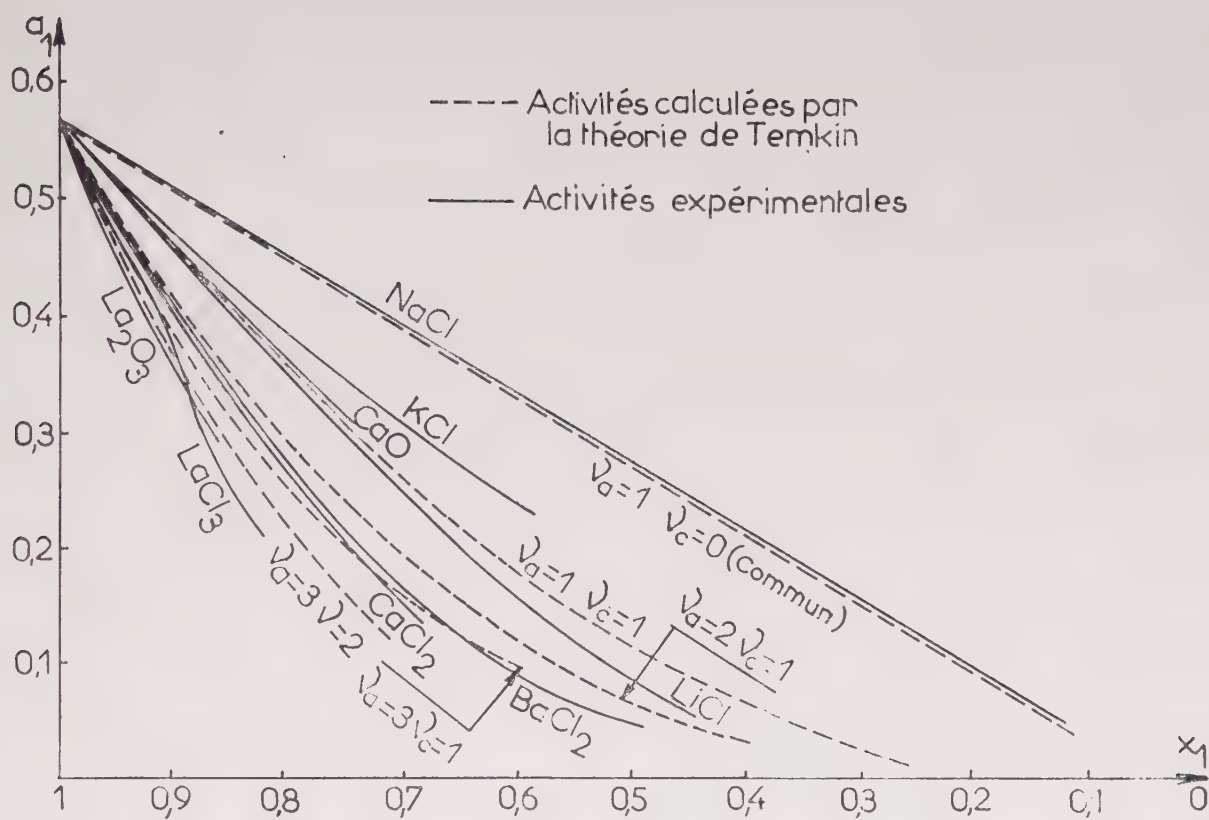


Figure 18. — Courbes d'activité obtenues par cryométrie pour les solutions de chlorures

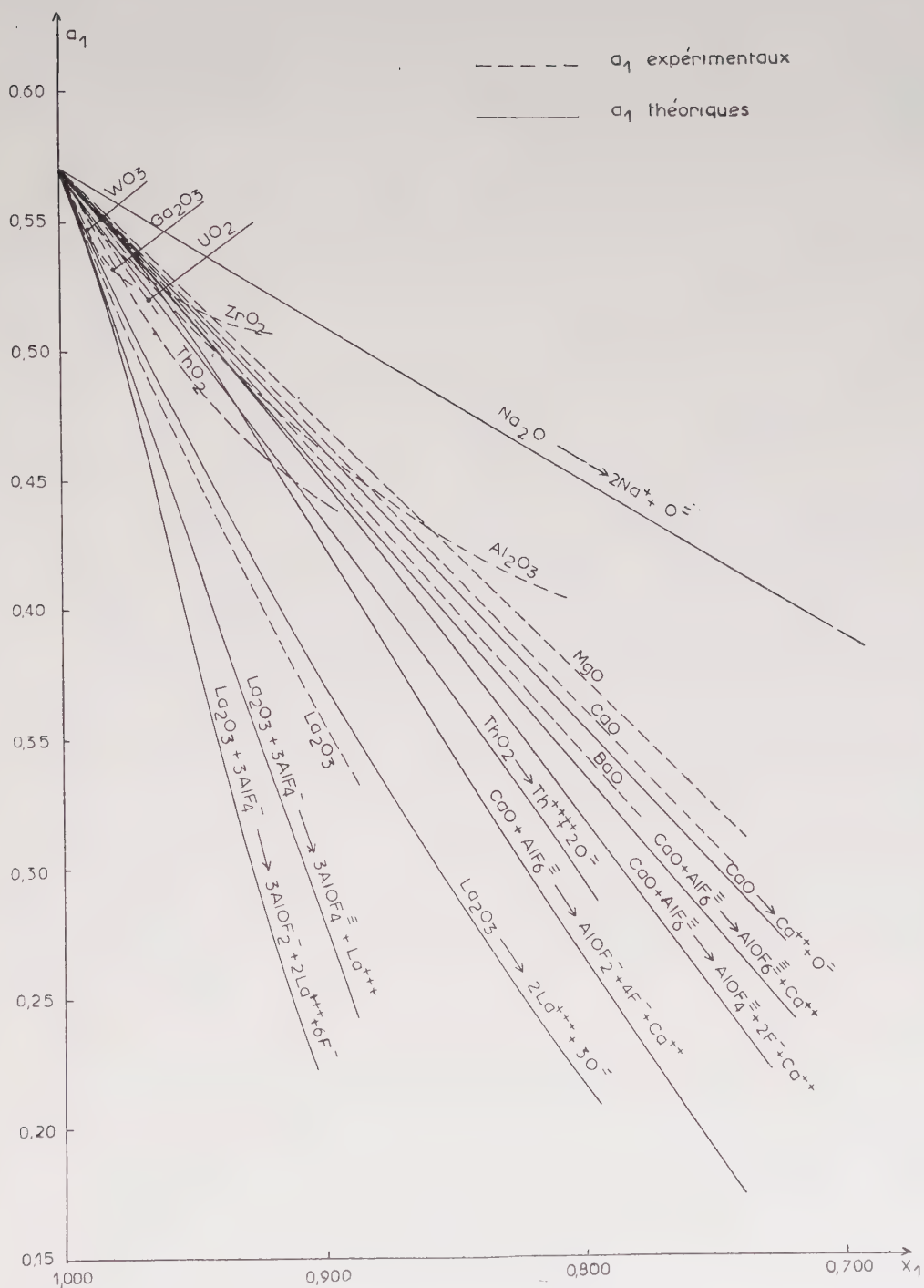
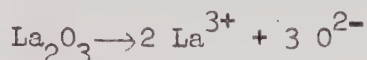


Figure 19. — Courbes d'activité obtenues par cryométrie pour les solutions d'oxydes

Le même résultat est obtenu pour un certain nombre d'oxydes : BaO, CaO, MgO, La₂O₃, etc..., en supposant le même schéma d'ionisation en ions simples que pour les chlorures, par exemple :



Le fait que la concordance soit observée, non seulement par un nombre important de solutés, mais aussi pour des catégories de substances aussi différentes que les chlorures et les oxydes, incite à conclure que le schéma d'ionisation en ions simples est général, et que les solutions fondues peuvent être considérées non moins généralement comme répondant à l'équation de TEMKIN. Effectivement, d'ailleurs, si l'on imagine comme l'a fait M.ROLIN (4) pour la chaux ou l'oxyde de lanthane par exemple, des schémas d'ionisation moins simples faisant intervenir les ions de la cryolithe pour former des ions complexes oxyfluorés, on obtient des courbes d'activité très différentes des courbes expérimentales.

Il apparaît donc que la formation de ces ions oxyfluorés n'est pas réelle, et qu'elle ne peut pas l'être davantage dans le cas de l'alumine, dans la mesure où les résultats obtenus pour les autres oxydes sont extrapolables à l'alumine.

En effet, l'alumine constitue un cas particulier, et les résultats cryométriques sont très différents de ceux obtenus avec les autres oxydes.

II - LE CAS PARTICULIER DE L'ALUMINE

On sait que, dans le domaine des faibles concentrations de corps dissous, les pentes des courbes cryométriques permettent de compter les ions. En effet, selon le nombre de particules étrangères à celles du solvant que donne une molécule dissoute en se dissociant, la courbe se confond avec une droite dont la pente est caractéristique du nombre de particules. Cela apparaît nettement aussi en représentant les résultats non plus par les courbes d'activité, mais par les courbes d'abaissement molaire

limite

$$\frac{\Delta t}{x_2} = f(x_2)$$

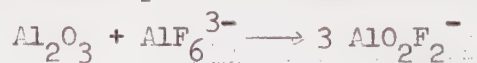
x_2 désignant la fraction molaire de l'oxyde dissous. Cet abaïssement est proportionnel au nombre d'ions.

Pour les chlorures et les oxydes, les résultats obtenus (M.ROLIN et M.BERNARD (4, 6)) sont rappelés par les figures 20 et 21.

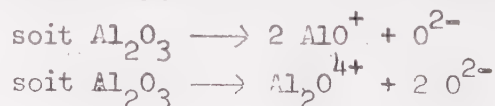
Pour les chlorures, on compte ainsi autant d'ions que la molécule contient d'atomes, sauf pour le chlorure de sodium, l'ion Na^+ étant commun au chlorure et à la cryolithe.

Pour les oxydes, on compte encore autant d'ions que la molécule contient d'atomes (2 pour CaO , BaO , MgO , 3 pour ThO_2 , 5 pour La_2O_3 , Ga_2O_3), mais l'alumine fait exception.

Le comportement particulier de l'alumine se manifeste aussi par la courbe d'activité aux plus grandes concentrations. On compte trois ions jusqu'à 2 % d'alumine environ, puis la courbe s'écarte rapidement de la courbe de TEMKIN correspondant à trois ions dans le sens qui indiquerait un nombre décroissant de particules. La courbe arrive même à couper la courbe de TEMKIN correspondant à deux ions au voisinage de 5 % d'alumine. De plus, la courbe expérimentale est encore plus éloignée de toutes celles qui correspondraient à la formation d'ions complexes oxyfluorés que de celles qui correspondent à la dissociation en trois ions simples, exception faite pour le schéma d'ionisation



Si l'on exclut cependant la possibilité de formation d'ions oxyfluorés, en se basant pour cela sur les arguments rappelés plus haut, le résultat donné par l'abaïssement molaire limite, et qui indique trois ions non communs avec ceux du solvant, est déterminant, en ce sens qu'il exclut en particulier la possibilité de formation d'ions contenant plus d'un atome d'oxygène. Il reste comme seules possibilités :



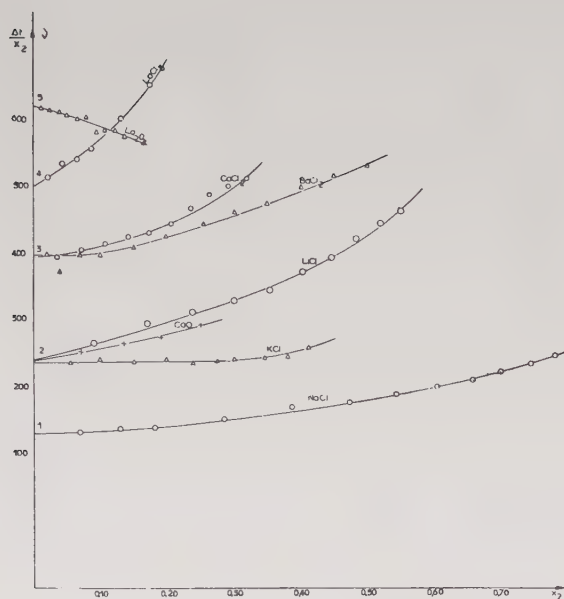


Figure 20. — Courbes d'abaissements molaires obtenues par cryométrie pour les solutions de chlorures

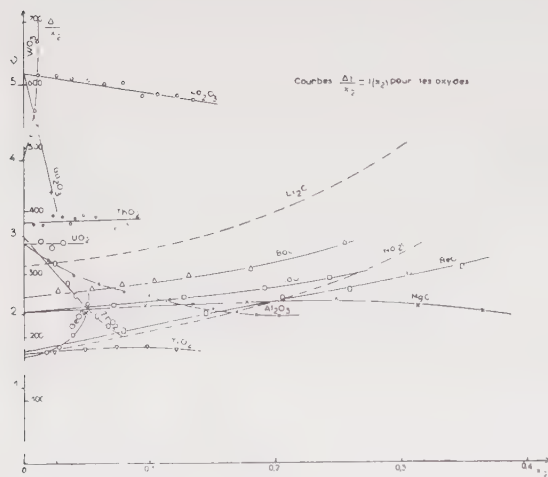


Figure 21. — Courbes d'abaissements molaires obtenues par cryométrie pour les solutions d'oxydes

L'existence d'ions Al^{3+} est par ailleurs exclue, puisque, tenant compte du schéma d'ionisation de la cryolithe, ils ne pourraient qu'être complexés, soit à l'état d'ions AlF_6^{3-} , soit à l'état d'ions AlF_4^- , du fait de la présence d'ions F^- . Par contre, l'existence d'ions O^{2-} est prouvée par les résultats concernant les autres oxydes.

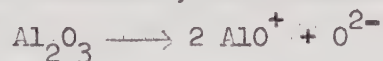
Il semble en conclusion, que l'hypothèse de la dissociation de la molécule Al_2O_3 , soit en donnant des ions AlO^+ , soit en donnant des ions Al_2O^{4+} , selon l'un des deux schémas ci-dessus, puisse être considérée comme la plus probable, et tout au moins c'est elle qui semble devoir être retenue comme hypothèse de travail pour la suite des recherches. C'est même plus précisément la première que nous retiendrons pour raison de simplicité.

Mais il reste alors à expliquer pourquoi la courbe cryométrique s'écarte rapidement de la courbe de TEMKIN, et dans le sens qui indiquerait à première vue une diminution du nombre de particules. A ce sujet, les résultats calorimétriques qui font l'objet du présent travail doivent pouvoir apporter les premiers éléments d'une réponse. Il s'agira plus particulièrement des niveaux d'enthalpie partielle molaire ou d'enthalpie partielle de dissolution de l'alumine (figure 17).

III - INTERPRETATION DES TROIS NIVEAUX D'ENTHALPIE PARTIELLE MOLAIRE DU D'ENTHALPIE PARTIELLE DE DISSOLUTION DE L'ALUMINE

L'enthalpie partielle molaire d'une substance dissoute représente, à une constante près, l'enthalpie d'une mole de cette substance en solution, et l'enthalpie partielle de dissolution la quantité d'énergie qu'absorbe la même mole pour se mettre au même niveau énergétique que les moles déjà présentes, et dans des conditions telles que la composition de la solution ne soit pas modifiée. On peut aussi considérer l'enthalpie partielle molaire comme représentant le niveau énergétique d'une mole en solution pour la composition de solution donnée.

La figure 17 fait apparaître un premier niveau énergétique, élevé, en dessous de 3 % d'alumine. A ce niveau correspond une valeur d'enthalpie partielle de dissolution élevée, et c'est manifestement celle qui accompagne l'ionisation d'une mole d'alumine selon le schéma conduisant à trois ions distincts, soit dans notre hypothèse de travail :



avec :

$$L_1 = 84 \text{ kcal/mole}$$

L représentant une chaleur partielle de dissolution.

Entre 3 et 6 % d'alumine, le niveau énergétique d'une mole d'alumine dissoute est beaucoup plus bas qu'en dessous de 3 %. Il faut remarquer cependant que si le calcul par dérivation graphique ne peut, comme on l'a vu, que donner la valeur des niveaux, la courbe ne doit pas être aussi discontinue que l'indique le schéma. La dénivellation peut être rapide, mais elle ne saurait s'effectuer que d'une manière continue jusqu'à la valeur minimale dont l'abscisse se situe vers 4 ou 5 % d'alumine.

Ce rapide changement de niveau peut s'interpréter, comme la dérive de la courbe cryométrique, par une dissociation conduisant à un nombre d'ions moins grand. Ce nombre doit être deux, si l'on se réfère à la courbe cryométrique au voisinage de 5 % d'alumine.

On aurait ainsi, en rejoignant en cela l'idée de FOSTER et FRANCK (13) :



avec :

$$L_2 = 14 \text{ kcal/mole}$$

vers 4 ou 5 % d'alumine.

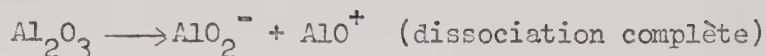
La différence entre L_2 et L_1 donnerait par conséquent l'énergie de dissociation de l'ion AlO_2^- selon l'équation :



soit :

$$L_1 - L_2 = 70 \text{ kcal/mole}$$

Ainsi, entre 3 et 5 % d'alumine, l'ionisation de l'alumine serait représentée par les deux équations



La dissociation des ions AlO_2^- serait complète en dessous de 3 % d'alumine, et nulle à partir de 4 ou 5 % d'alumine.

Le niveau intermédiaire au-dessus de 6 % d'alumine est plus difficilement applicable. Mais un certain nombre d'observations peuvent être notées. En particulier, si l'alumine se dissout rapidement dans la cryolithe fondue jusqu'à une teneur en poids de 6 %, la vitesse de dissolution se trouve brusquement et considérablement réduite à partir de 6 % d'alumine (20).

Les molécules d'alumine ne se frayent donc que difficilement un passage entre les ions de l'alumine déjà présente au-dessus de 6 % d'alumine. Effectivement, au-dessus de cette concentration, il doit bien y avoir encombrement du milieu par les ions de l'alumine, car si on calcule en fonction du pourcentage d'alumine le nombre de molécules de cryolithe correspondant à une mole d'alumine, on obtient le tableau suivant :

Al_2O_3 (% en poids)	1	2	3	4	6	8	10
moles de cryol. pour une mole d'alumine	49	24	15	12	7,5	5,5	4,4

A l'effet de concentration, qui déjà entre 3 et 5 % d'alumine, retrogradait la dissociation, doit s'ajouter maintenant le fait que les ions de l'alumine en cours de dissolution doivent lutter contre les ions déjà présents pour trouver leur place dans le réseau. Il semble que l'élévation du niveau énergétique corresponde principalement à cet effet d'interaction, mais qu'il n'est pas encore possible de préciser actuellement.

CONCLUSION

L'enthalpie de dissolution de l'alumine dans la cryolithe fondue est d'un ordre de grandeur comparable à celui de l'enthalpie de formation. La calorimétrie à chute apparaissait donc comme une méthode satisfaisante pour sa détermination.

Les résultats indiquent que l'état énergétique de l'alumine dépend de sa concentration, et ils recourent les résultats cryométriques, en confirmant que l'état moléculaire de l'alumine dissoute n'est pas le même dans différents domaines de composition.

En plus de l'intérêt qu'ils peuvent présenter pour l'établissement du bilan thermique des cuves d'électrolyse, ils apportent des éléments nouveaux susceptibles d'être, par la suite, utilement exploités pour la détermination de la structure de l'électrolyte.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - N.W.F.PHILLIPS, R.H.SINGLETON et E.A.HOLLINGSHEAD - J. Electrochem. Soc.
1955 - 102 - p. 648
- 2 - M. ROLIN - Ann. Phys. 1951 - 6 - p. 970
- 3 - M. ROLIN - Bull. Soc. Chim. Fr. 1960 - p. 1201
- 4 - M. ROLIN et M. BERNARD - Bull. Soc. Chim. Fr. 1962 - p. 939
- 5 - M. TEMKIN - Acto Fyz. Chemio 1945 - 20 - p. 411
- 6 - M. ROLIN et M. BERNARD - Bull. Soc. Chim. Fr. 1962 - p. 423, 429
- 7 - K. GRJOTHEIM - Thèse - Trondheim - 1956
- 8 - O'BRIEN et K.K.KELLEY - J. amer. Chem. Soc. 1957 - p. 5616
- 9 - W.D.TREADWELL - Schweitz. arch. Angw. Wiss. u. Tech. 1940 - 6 - p. 69
- 10 - J.E.BONER - Helv. Chim. Acta 1950 - 33 - p. 1137
- 11 - E.GRUNERT - Z. Elektrochem. 1942 - 48 - p. 393
- 12 - J.BRYNESTADT, K.GRJOTHEIM et S.URNES - Metal. Ital. 1960 - 52 - p. 495
Z, fur Elek. 1959 - 63 - p. 707
- 13 - P.A.FOSTER et W.B.FRANCK - J. Electrochem. Soc. 1960 - 107 - p. 1997
J. Phys. Chem. 1960 - 64 - n° 1 - p. 95
- 14 - C.NICOLLIN, J.LENOIR, L.SICARD et C.EYRAUD - J. Chim. Phys.
1963 - 60 - p. 1372
- 15 - M.REY et G.SARAZIN - Société d'Electrochimie d'Ugine - Communication
privée.
- 16 - TEH HU, HON CHUNG KO et HEPLER - J. Phys. Chem. 1964 - 68 - p. 387
- 17 - K.K.KELLEY - U.S.Bureau of Mines Bulletin n° 343 et 476
- 18 - R.DAWSON, E.B.BRACKETT et T.E.BRACKETT - J. Phys. Chem.
1963 - 67 - p. 1669
- 19 - O.KUBASCHEWSKY et L.L.EVANS - Metallurgical thermochemistry - Pergamon
Press - 1958
- 20 - P.A.FOSTER - J. Electrochem. Soc. 1959 - 106 - p. 971
- 21 - E.ZINTL et W.MORAWIETZ - Z. anorg. u. allgem. Chem. 1939 - 240 - p. 240
- 22 - H.GINSBERG et A.BOHM - Z. Elektrochem. 1957 - 61 - p. 313
- 23 - H.GINSBERG et K.RESCH - Erzbergbau. Metallüttenwes. 1960 - 13 - p. 523

- 24 - M. ROLIN et J. HOURIEZ - Bull. Soc. Chim. Fr. 1964 - p. 891, 897 et 900.
- 25 - F.M.JEAGER et E.ROSENBOHM - Physica 1939 - 6 - p. 1123
- 26 - H.MOSER - Phys. Zeitsch. 1936 - 37 - p. 737
- 27 - J.M.RECAPET - Thèse - Lyon - 1964 - n° 168
- 28 - M.ROLIN et J.M.RECAPET - Bull. Soc. Chim. Fr.
1964 - p. 2104, 2110, 2504, et 2511
- 29 - E.H.HOWARD - J. amer. Chem. Soc. 1954 - 76 - p. 2041
- 30 - H.LATREILLE - Travail à publier.
- 31 - M.RICHARD - Thèse - Lyon - 1963 - n° 296

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	11
PREMIERE PARTIE - Partie expérimentale	15
Chapitre I - Choix de la méthode	17
Chapitre II - Données de base	23
Chapitre III - L'appareillage	37
Chapitre IV - Mode opératoire	39
Chapitre V - Etalonnage	41
DEUXIEME PARTIE - Récapitulation des résultats. Détermination de l'enthalpie intégrale de dissolution	45
Chapitre VI - Résultats expérimentaux	47
Chapitre VII - Les courbes d'enthalpie ramenée à une mole de mélange	63
Chapitre VIII - Les courbes d'enthalpie ramenée à une mole de cryolithe	65
Chapitre IX - Les courbes d'enthalpie ramenée à une mole d'alumine	67
Chapitre X - Vérification expérimentale de l'absence d'er- reur par suite de la trempe des mélanges .	69
TROISIEME PARTIE - Etude et interprétation des résultats	73
Chapitre XI - Introduction	75
Chapitre XII - Calcul des quantités de chaleur absorbées par la dissolution de l'alumine dans un bain de cryolithe contenant déjà un pour- centage en poids donné d'alumine	77
Chapitre XIII - Les enthalpies partielles molaires	79
Chapitre XIV - Apport des résultats précédents dans la discussion relative à l'état moléculaire de l'alumine dissoute	83
CONCLUSION	91
BIBLIOGRAPHIE	93

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

L'aluminate de lanthane et les composés pérovskites.

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. PRETTRE
EYRAUD C.
ROLIN

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 24 Juin 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

